

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-117674

(43) 公開日 平成9年(1997)5月6日

(51) Int.Cl. ^a	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 35/10	3 0 1		B 0 1 J 35/10	3 0 1 Z
B 0 1 D 53/94			21/00	Z
B 0 1 J 21/00			21/04	Z
21/04			21/06	Z
21/06			23/00	Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L 外国語出願 (全 76 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平8-242318	(71) 出願人	590001212 ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャ フト ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハー フェン カール-ボッシュ-ストラッセ 38
(22) 出願日	平成8年(1996)9月12日	(72) 発明者	ベーター トリュベンバッハ ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハー フェン リンデンシュトラッセ 18
(31) 優先権主張番号	1 9 5 3 3 4 8 4 . 1	(72) 発明者	アルフレート ハーゲマイアー ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハー フェン アン デア フロシュラッヘ 23
(32) 優先日	1995年9月12日	(74) 代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外2名)
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 単一モード又は多モードの触媒担体又は触媒、その製造方法及び塩素の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 単一モード又は多モードの触媒担体又は触媒を提供する。

【解決手段】 該触媒は、B E T比表面積0.01～250 m²/g及び水銀加圧多孔度測定法に基づき測定した平均気孔直径50～300,000 nmを有する単一モード又は多モード気孔寸法分布を有しており、その際

a) 気孔容積の10～95%が平均気孔直径の0.2～100倍である及び／又は

b) 気孔容積の10～80%が平均気孔直径の0.8～100倍である及び／又は

c) 気孔容積の50～95%が平均気孔直径の0.2～1倍である及び／又は

d) 気孔容積の50～80%が平均気孔直径の0.8～1倍である及び

e) 気孔寸法分布の半分の高さの幅が平均気孔直径の0.6倍より小さい。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 BET比表面積 $0.01 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ 及び水銀加圧多孔度測定法に基づき測定した平均気孔直径 $50 \sim 300,000 \text{ nm}$ を有する単一モード又は多モード気孔寸法分布を有する単一モード又は多モードの触媒担体又は触媒において、

- a) 気孔容積の $10 \sim 95\%$ が平均気孔直径の $0.2 \sim 100$ 倍である及び／又は
- b) 気孔容積の $10 \sim 80\%$ が平均気孔直径の $0.8 \sim 100$ 倍である及び／又は
- c) 気孔容積の $50 \sim 95\%$ が平均気孔直径の $0.2 \sim 1$ 倍である及び／又は
- d) 気孔容積の $50 \sim 80\%$ が平均気孔直径の $0.8 \sim 1$ 倍である及び
- e) 気孔寸法分布の半分の高さの幅が平均気孔直径の 0.6 倍より小さい

ことを特徴とする、単一モード又は多モードの触媒担体又は触媒。

【請求項2】 A)

- I) 元素ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、錫、鉛、アンチモン、セレン、テルル、ポロニウム、アスタチン、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀、スカンジウム、イットリウム、ランタン、アクチニウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、セリウム、ブラセオジムの酸化物、窒化物、炭化物、ケイ酸塩、アルミノケイ酸塩又はそれらの混合物の群から選択される無機粉末及び／又は
- II) 元素ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、錫、鉛、アンチモン、セレン、テルル、ポロニウム、ネオジウム、サマリウム、ジスプロシウム、アスタチン、鉄、コバルト、ラネーコバルト、ニッケル、ラネーニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀、スカンジウム、イットリウム、ランタン、アクチニウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、セリウム、ブラセオジムの金属及び合金、WC、TiC、TaC、VC又はそれらの混合物、WC-コバルト、TiC-コバルト、TaC-コバルト、VC-コバルト又はそれらの混合物、及びまた炭素のうちから選択される金属性粉末及び／又は
- III) 無機酸、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ホウ

2

素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、錫、鉛、ヒ素、アンチモン、ビスマス、セレン、テルル、ポロニウム、アスタチン、鉄、コバルト、ラネーコバルト、ニッケル、ラネーニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀、スカンジウム、イットリウム、ランタン、アクチニウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、セリウム、ブラセオジウム、それらの混合物から選択される金属、又はそれらのホウ酸塩、炭酸塩、ケイ酸塩、硝酸塩、リン酸塩、ヒ酸塩、アンチモン酸塩、ビスマス酸塩、硫酸塩、セレン酸塩、テルル酸塩、バナジウム酸塩、モリブデン酸塩、ニオブ酸塩、クロム酸塩、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、硫化物、セレン化物、テルル化物、窒化物、リン化物、ヒ化物、酢酸塩、アセチルアセトン酸塩、パラジウム酸塩、白金酸塩、シアン化物、チオシアン酸塩、マンガン酸塩、レニウム酸塩、オスニウム酸塩、炭化物、ケイ化物、ホウ化物、それらのアンモニウム化合物又はそれらの混合物の群から選択される活性成分及び／又は

IV) テフロン又はポリイミドの群から選択される有機粉末 $15 \sim 70$ 容量%、

B) ポリエチレンもしくはポリプロピレンポリマー、又はエチレン、プロピレン、1-ブテンもしくはイソブテンのコポリマー、又はポリエチレンメチルメタクリレートコポリマー、又はポリエチレンオキッドコポリマー、又は

30 B₁) ポリオキシメチレンホモポリマー又はコポリマー $50 \sim 100$ 重量%と

B₂) 平均粒子寸法 $1 \mu\text{m}$ 未満で、均質にB₁)中に溶解又は分散されたポリマー $0 \sim 50$ 重量%の混合物 $30 \sim 85$ 容量%、

C) 分散剤 $0 \sim 15$ 容量%からなる混合物を成形し、 $300 \sim 600^\circ\text{C}$ での熱分解によりバインダーを除去し、引き続き $600 \sim 1400^\circ\text{C}$ で前焼結し、かつ所望により、1回以上の浸漬、含浸、スプレー含浸、沈着、40 ハイコーティング、ウォッシュコーティング又は噴霧乾燥により活性成分IIIを成分A)に又は前焼結した組成物に施すことにより製造された、請求項1に記載の単一モード又は多モードの触媒担体又は触媒を製造する方法において、バインダーの熱分解的除去後の触媒担体又は触媒が、BET比表面積 $0.01 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ 及び水銀加圧多孔度測定法により測定した気孔寸法分布 $50 \sim 300,000 \text{ nm}$ を有することを特徴とする、単一モード又は多モードの触媒担体又は触媒を製造する方法。

【請求項3】 請求項1記載の単一モード又は多モードの触媒又は触媒担体を使用することを特徴とする、非定常状態のディーコン法において塩化水素から塩素を製造

する方法、非定常状態オキシ脱水素化においてエチルベンゼンの反応させることによるスチレンの製造方法、エタノールアミンからアジリジンを製造する方法、トリメチルシクロヘキサセノン反応させることによるトリメチルフェノールの製造方法、還元、水素添加、酸化、脱水素化、酸又は塩基触媒反応又は流動床における反応方法、ディーゼル排気ガスから燃焼残留物を除去する方法、廃ガスから NO_x を除去する方法、細菌と一緒にバイオ反応器で使用方法及び固定した酵素又は微生物と一緒にバイオ触媒として使用方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、狭い気孔寸法分布を有する触媒担体及び触媒、それらの製造方法及び使用に関する。

【0002】

【従来の技術】米国特許第5,191,144号明細書は、熱水合成により製造される、微孔性範囲($<2\text{ nm}$)内で変動することができる極めて均一な気孔寸法0.2~1nmを有するゼオライトを開示している。小さい気孔寸法に基づき、反応することができる分子の寸法は制限される。 SiO_2 バインダーはゼオライトで使

用されるので、これらのゼオライトは700℃まで安定であるにすぎず、400℃以上では化学的抵抗を有して

いず、かつこれらの機械的安定性は不十分である。更に、該ゼオライトは強酸性表面を有しており、このことはその使用を酸触媒反応に制限する。

【0003】Chem. Ind., 10 (1993) 48-49は、高熱分解酸化物(SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2)からハロゲン化物をオキシヒドロゲンフレイム内で反応させることによるメソ気孔範囲(2~50nm)内の触媒担体を製造する方法を開示している。該担体の気孔寸法は10~70nmであり、8nm未満の範囲内の気孔は形成されない。しかしながら、気孔分布は広い。

【0004】Chem. Ind. Tech., 56 (1984) 455-463は、メラミンをマクロ気孔形成剤として開示している。しかしながら、熱分解すると亀裂形成が生じる。

【0005】米国特許第3,755,204号明細書は、セラミック粉末、ポリオレフィン(ポリエチレンコポリマー)及び可塑化剤(鉱油、ジエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン)の混合物を成形し、熱分解しかつ焼結することにより製造された多孔質セラミック成形体を開示している。熱分解中にセラミック成形体中に生じる亀裂は、可塑化剤を表面活性剤水溶液で抽出することにより回避することができる

(西独特許出願公開第2459475号明細書)。これらは、連続気孔が熱可塑性成形によ

って導入されたセラミックハネカム成形体である。

【0006】西独特許出願公開第2459475号明細書は、金属粉末、ポリオレフィン及び可塑化剤を配合

しかつ可塑化剤を熱分解前に溶剤を使用して混合物から浸出させることよりなる成形された多孔質金属構造を開示している。

【0007】西独特許出願公開第4120687号明細書は、ポリオレフィン、可塑剤及びバインダー系と混和不能である添加物を使用して製造された多孔性の金属又はセラミックの焼結部材を開示している。該添加物は、ポリスチレンをベースとするビニル芳香族コポリマーであり、金属とセラミック粒子の間のスペーサとして20~250 μm の粒子寸法として導入される。添加物粒子寸法の変更は、異なった、但し不特定の気孔寸法が形成されることを可能にする。該気孔寸法分布はバイモードでありかつ広い。それというのも、一面では、添加物の粒子寸法分布により、かつ他面では金属又はセラミック粒子間の間隙空間により気孔が形成されるからである。

【0008】欧州特許出願公開第444708号明細書は、緻密な金属成形部材の製造方法を開示しかつ欧州特許出願公開第444475号明細書は熱可塑性組成物の成形を介する緻密なセラミック成形体を開示している。

【0009】欧州特許出願公開第413231号明細書は、緻密な無機の焼結成形部材の製造方法を開示しており、該方法は、焼結可能な粉末及びバインダーとしてポリオキシメチレン又は主成分のオキシメチレン単位を含有するコポリマーの生の成形材料を押出又は射出成形法により成形することよりなる。該バインダーは迅速に除去され、亀裂を生じること、またガス状酸又は三フッ化ホウ素での処理によるこれらの生の部材の変形を生じることもない。該バインダー不含の多孔質部材は極めて低い機械的安定性を有し、かつ充実密度に焼結される。この方法は、緻密な、セラミック又は金属製造材料又は複雑な形状を有する機能材料を製造するために使用され、これらは触媒担体又は触媒のためには適当でない。

【0010】この製造方法を使用して、テフロン(欧州特許出願公開第513500号明細書)、ポリイミド又は可塑化不能なポリマー(欧州特許出願公開第517025号明細書)のような焼結可能な有機ポリマーも緻密な部品に加工することができる。

【0011】独特許出願公開第4120645号明細書から、公知方法を使用して極めて微細な粉末又はセラミック粉末(粒子寸法約1 μm)から一定の気孔分布を有する機械的に安定な部品を再現可能に製造することは極めて困難であることが公知である。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、前記の欠点を排除するための解決手段を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】前記課題は、本発明により、BET比表面積0.01~250 m^2/g 及び水銀

加圧多孔度測定法に基づき測定した平均気孔直径50～300,000nmを有する単一モード又は多モード気孔寸法分布を有する新規のかつ改良された単一モード又は多モードの触媒担体又は触媒において、

- a) 気孔容積の10～95%が平均気孔直径の0.2～100倍である及び/又は
- b) 気孔容積の10～80%が平均気孔直径の0.8～100倍である及び/又は
- c) 気孔容積の50～95%が平均気孔直径の0.2～1倍である及び/又は
- d) 気孔容積の50～80%が平均気孔直径の0.8～1倍である及び
- e) 気孔寸法分布の半分の高さの幅が平均気孔直径の0.6倍より小さいことにより、及びまた

A)

I) 元素ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、錫、鉛、アンチモン、セレン、テルル、ポロニウム、アスタチン、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀、イットリウム、ランタン、アクチニウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、セリウム、ブラセオジムの酸化物、窒化物、炭化物、ケイ酸塩、アルミノケイ酸塩又はそれらの混合物から選択される無機粉末及び/又は

II) 元素ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、錫、鉛、アンチモン、セレン、テルル、ポロニウム、ネオジウム、サマリウム、ジスボロシウム、アスタチン、鉄、コバルト、ラネーコバルト、ニッケル、ラネーニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀、スカンジウム、イットリウム、ランタン、アクチニウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、セリウム、ブラセオジムの金属及び合金、WC、TiC、TaC、VC又はそれらの混合物、WC-コバルト、TiC-コバルト、TaC-コバルト、VC-コバルト又はそれらの混合物、及びまた炭素のうちから選択される金属性粉末及び/又は

III) 無機酸、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、錫、鉛、ヒ素、アンチモン、ビスマス、セレン、テルル、ポロニウム、アスタチン、鉄、コバルト、ラネーコバルト、ニッケル、ラネーニッ

ケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀、スカンジウム、イットリウム、ランタン、アクチニウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、セリウム、ブラセオジウム、それらの混合物から選択される金属、又はそれらのホウ酸塩、炭酸塩、ケイ酸塩、硝酸塩、リン酸塩、ヒ酸塩、アンチモン酸塩、ビスマス酸塩、硫酸塩、セレン酸塩、テルル酸塩、バナジウム酸塩、モリブデン酸塩、ニオブ酸塩、クロム酸塩、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、亜硫酸塩、セレン化物、テルル化物、窒化物、硫化物、ヒ化物、酢酸塩、アセチルアセトン酸塩、パラジウム酸塩、白金酸塩、シアン化物、チオシアン酸塩、マンガン酸塩、レニウム酸塩、オスニウム酸塩、炭化物、ケイ化物、ホウ化物、それらのアンモニウム化合物又はそれらの混合物の群から選択される活性成分及び/又は

IV) テフロン又はポリイミドの群から選択される有機粉末15～70容量%、

B) ポリエチレンもしくはポリプロピレンポリマー、又はエチレン、プロピレン、1-ブテンもしくはイソブテンのコポリマー、又はポリエチレンメチルメタクリレートコポリマー、又はポリエチレンオキシドコポリマー、又は

B₁) ポリオキシメチレンホモポリマー又はコポリマー50～100重量%と

B₂) 平均粒子寸法1μm未満で、均質にB₁)中に溶解又は分散されたポリマー0～50重量%の混合物30～85容量%、の混合物30～85容量%、

C) 分散剤0～15容量%からなる混合物を成形し、300～600℃での残滓熱分解によりバインダーを除去し、引き続き600～1400℃で前焼結し、かつ所望により、1回以上の浸漬、含浸、スプレー含浸、沈着、ハイコーティング、ウォッシュコーティング又は噴霧乾燥により活性成分IIIを成分A)に又は前焼結した組成物に施すことによりなり、その際バインダーの熱分解的除去後の触媒担体又は触媒が、BET比表面積0.01～250m²/g及び水銀圧多孔度測定法により測定した気孔寸法分布50～300,000nmを有する前記触媒担体及び触媒の製造方法、及びまた該単一モード又は多モードの触媒担体又は触媒を、非定常状態のディーコン法において塩化水素から塩素を製造するため、非定常状態オキシ水素化においてチルベンゼンの反応させることによるスチレンの製造のため、エタノールアミンからアジリジン製造するため、トリメチルシクロヘキセノンに反応させることによるトリメチルフェノールの製造のため、還元、水素添加、酸化、脱水素化、酸又は塩基触媒反応又は流動床における反応のため、ディーゼル排気ガスから燃焼残留物を除去するため、廃ガスからNO_x

を除去するため、細菌と一緒にバイオ反応器で使用する
ため及び固定した酵素又は微生物と一緒にバイオ触媒と
して使用することにより解決されることが判明した。

【0014】本発明による触媒担体又は触媒は、有利に
はゼオライトではなくかつBET比表面積 $0.01 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ 、有利には $0.1 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、特に
有利には $0.5 \sim 120 \text{ m}^2/\text{g}$ 及び水銀加圧多孔度測
定法に基づき測定した平均気孔直径 $50 \sim 300,000 \text{ nm}$ 、有利には $100 \sim 50,000 \text{ nm}$ 、特に有利
には $150 \sim 25,000 \text{ nm}$ を有する単一モード又は
多モード、即ちバイモード、トリモード、テトラモード
又はそれ以上のモード、有利にはバイモード、トリモー
ドの気孔寸法分布を有し、かつ

a) 気孔容積の $10 \sim 95\%$ 、有利には $30 \sim 95\%$ 、
特に有利には $50 \sim 95\%$ が平均気孔直径の $0.2 \sim 1$
倍である及び/又は

b) 気孔容積の $10 \sim 80\%$ 、有利には $30 \sim 80\%$ 、
特に有利には $50 \sim 80\%$ が平均気孔直径の $0.8 \sim 1$
倍である及び/又は

c) 気孔容積の $50 \sim 95\%$ 、有利には $70 \sim 95\%$ 、
特に有利には $80 \sim 95\%$ が平均気孔直径の $0.2 \sim 1$
倍である及び/又は

d) 気孔容積の $50 \sim 80\%$ 、有利には $60 \sim 80\%$ 、
特に有利には $65 \sim 80\%$ が平均気孔直径の $0.8 \sim 1$
倍である及び

e) 気孔寸法分布の半分の高さの幅が平均気孔直径の
 0.6 倍より小さい、即ち $0.001 \sim 0.59$ 倍、有
利には $0.005 \sim 0.4$ 倍、特に有利には $0.1 \sim$
 0.35 倍である。

【0015】本発明による触媒担体又は触媒のうちで有
利であるのは、条件a)とb)又はa)とc)又はa)
とd)又はb)とc)又はb)とd)又はC)とd)が
同時に満足されているもの、特に有利であるのは、条件
a)、b)及びc)、又はa)、b)及びd)、又は
a)、c)及びd)、又はb)、c)及びd)が同時に
満足されているものであり、特に有利であるのは、4つ
の全ての条件a)、b)、c)及びd)が同時に満足さ
れるものである。

【0016】本発明の触媒担体又は触媒は、以下のよう
にして製造することができる：有利には加熱装置を備え
た混合装置、例えばニーダー、押出機又は剪断ローラー
押出機内で、成分A)、無機、金属、有機粉末及び/又は
活性成分、次いで成分C)の分散剤を、又は先ず成分
C)、次いで成分A)を、又は成分A)とC)を一
緒に、 $80 \sim 250^\circ\text{C}$ 、有利には $100 \sim 220^\circ\text{C}$ 、特に
有利には $120 \sim 200^\circ\text{C}$ で溶融状態の成分B)のポリ
マーに加える。初期(激しく)混合した組成物を、例え
ば造粒、プレス、ローリング、連続注型、押出又は射出
成形により、特に射出成形により、 $120 \sim 250^\circ\text{C}$ 、
有利には $140 \sim 220^\circ\text{C}$ 、特に有利には $150 \sim 200^\circ\text{C}$

0°C でかつ $500 \sim 2000$ バール、有利には $600 \sim$
 1800 バール、特に有利には $700 \sim 1600$ バール
の圧力で成形することができる。この場合、 $40 \sim 16$
 0°C 、有利には $60 \sim 150^\circ\text{C}$ 、特に有利には $80 \sim 1$
 40°C の射出成形機温度での成形工程で、任意の所望の
形状、例えば個々の部品の堆積物、又は例えばラッシ
リング、サドル、星形リングの形の一体成形体、穿孔し
た及び/又はリブ付き幾何学的成形体、例えばリング、
球、直方体、立方体、円錐体、角錐体、プリズム、八面
体、円筒体、角錐台、及び円錐台のような触媒担体又は
触媒を、一般に更に成形することなく製造することが可
能である。

【0017】 $120 \sim 280^\circ\text{C}$ 、特に有利には $180 \sim$
 200°C で一体成形体を製造するために、車輪形成形
体、ハネカム形成形体、窓枠形成形体を押出成形するこ
とができる。

【0018】成形工程後に得られた生の成形体は、 30
 $0 \sim 600^\circ\text{C}$ 、有利には $350 \sim 600^\circ\text{C}$ 、特に誘導体
 $00 \sim 600^\circ\text{C}$ で処理し、かつ引き続き、一般に 600
 $\sim 1400^\circ\text{C}$ 、有利には $600 \sim 1100^\circ\text{C}$ 、特に有利
には $600 \sim 800^\circ\text{C}$ で酸化条件(空気)、不活性ガス
(N_2 , Ar , He)又は還元条件(N_2/H_2 , $\text{Ar}/$
 H_2)下で前焼成することにより、それらの最終的強度
及び気孔分布を有する触媒担体又は触媒に変換すること
ができる。前焼成工程は一般に安定性及び多孔質成形体
の硬度を著しく増大する。 800°C で前焼成した試料の
切断硬度は、一般に $1 \sim 8 \text{ kg}$ (800°C)、有利には
 $1.5 \sim 7 \text{ kg}$ (800°C)、特に有利には $2 \sim 6 \text{ kg}$
(800°C)である。 1100°C で前焼成した試料の場
合には、 20 kg までの切断硬度が達成される。吸水量
は、一般に $0.05 \sim 5 \text{ ml/g}$ 、有利には $0.1 \sim 3$
 ml/g 、特に有利には $0.1 \sim 1 \text{ ml/g}$ であるの
で、一般に、硬度の重要な減損を伴うことなく、本発明
による触媒担体に一層活性の成分を施すことができる。
計算した活性成分吸収により、該触媒は、使用後に活性
成分を再含浸することにより容易にリサイクルすること
ができる。厳密に単一モードの気孔寸法分布に加えて、
またこのようにして多モード(バイモード、トリモー
ド、テトラモード及びそれ以上のモード)の気孔寸法分
布を製造することができる。この方法は、高強度及び高
熱又は化学的安定性を有する触媒担体及び触媒を製造す
ることを可能にする。成形体の考えられる形状は、造
粒、ローリング、プレス、押出又は射出成形により製造
することができるあらゆる形状である。該成形体は、触
媒反応器内ではらの材料として又は一体成形体の形で使
用することができる。

【0019】本発明による触媒担体及び触媒のBET比
表面積は、一般に $0.01 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ 、有利には
 $0.1 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、特に有利には $1 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$
、殊に $2 \sim 8 \text{ m}^2/\text{g}$ (800°C)である。

【0020】平均気孔寸法は、一般に、単に使用される粉末粒子間の空隙空間により成分A)、無機、金属、有機粉末及び/又は活性成分の粒子寸法により決定される。従って、平均気孔寸法及び気孔寸法分布は、使用される平均気孔寸法及び粒子寸法分布に左右される。このようにして、市販の金属又はセラミック粉末は、本発明による触媒担体及び触媒のような、機械的に安定な、亀裂不舎の、単一もしくは多モード多孔質材料を製造することを可能にする。従って、狭い気孔寸法分布を、所望に応じてメソ気孔又はマクロ気孔版にセットすることができ、かつ一般に硬度に単分散性の気孔分布をもたらす。

【0021】多モードの触媒担体及び触媒を得たい場合には、多モード寸法分布又は内部多孔性を有する粉末を使用する。

【0022】本発明に基づき使用される成分A)の粉末の平均粒子寸法は、一般に、粒子寸法から0~30%、有利には0~20%、特に有利には0~10%により偏移する粒子の80%、有利には90%、特に95%の粒子寸法で、5nm~500,000nm、有利には300~100,000nm、特に有利には500~50,000nmのナノ範囲の結晶質粉末であってもよい。

【0023】適当な成分A)は、以下のものである：

1) 元素ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、錫、鉛、アンチモン、セレン、テルル、ポロニウム、アスタチン、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀、スカンジウム、イットリウム、ランタン、アクチニウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、セリウム、ブラセオジムの酸化物、窒化物、炭化物、ケイ酸塩、アルミノケイ酸塩又はそれらの混合物、有利には元素マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ホウ素、アルミニウム、ケイ素、錫、鉛、アンチモン、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、イットリウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガンの酸化物、窒化物、炭化物、ケイ酸塩又はそれらの混合物、特に有利には元素マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ホウ素、アルミニウム、ケイ素、錫、鉛、アンチモン、コバルト、ニッケル、銅、イットリウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガンの酸化物、窒化物、炭化物又はそれらの混合物の群から選択される無機粉末、

II) 元素ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、錫、鉛、アンチモン、セレン、テルル、ポロニウム、ネオジウム、サマリウム、ジスプロシウム、アスタチン、鉄、コバルト、ラネーコバルト、ニッケル、ラネーニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀、スカンジウム、イットリウム、ランタン、アクチニウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、セリウム、ブラセオジムの金属及び合金、WC、TiC、TaC、VC又はそれらの混合物、WC-コバルト、TiC-コバルト、TaC-コバルト、VC-コバルト又はそれらの混合物、及びまた炭素、有利には元素ホウ素、アルミニウム、ケイ素、錫、鉛、アンチモン、セレン、ネオジウム、サマリウム、ジスプロシウム、鉄、コバルト、ラネーコバルト、ニッケル、ラネーニッケル、パラジウム、銅、銀、金、亜鉛、イットリウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、セリウム、WC、TiC、TaC、VCの金属及び合金又はそれらの混合物、WC-コバルト、TiC-コバルト、TaC-コバルト、VC-コバルト又はそれらの混合物、及びまた炭素、特に有利には元素ホウ素、アルミニウム、ケイ素、錫、ネオジウム、サマリウム、ジスプロシウム、鉄、コバルト、ラネーコバルト、ニッケル、ラネーニッケル、銅、亜鉛、イットリウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、WC、TiC、TaC、VCの金属及び合金又はそれらの混合物、WC-コバルト、TiC-コバルト、TaC-コバルト、VC-コバルト又はそれらの混合物のうちから選択される金属性粉末、

III) 無機酸、特にH₂SO₄、H₃PO₄、HNO₃及びヘテロ多酸、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、錫、鉛、ヒ素、アンチモン、ビスマス、セレン、テルル、ポロニウム、アスタチン、鉄、コバルト、ラネーコバルト、ニッケル、ラネーニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀、スカンジウム、イットリウム、ランタン、アクチニウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、セリウム、ブラセオジムの混合物から選択される金属、又はそれらのホウ酸塩、炭酸塩、ケイ酸塩、硝酸塩、リン酸塩、ヒ酸塩、アンチモン酸塩、ビスマス酸塩、硫酸塩、

セレン酸塩、テルル酸塩、バナジウム酸塩、モリブデン酸塩、ニオブ酸塩、クロム酸塩、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、硫化物、セレン化物、テルル化物、窒化物、リン化物、ヒ化物、酢酸塩、アセチルアセトン酸塩、パラジウム酸塩、白金酸塩、シアン化物、チオシアン酸塩、マンガン酸塩、レニウム酸塩、オスニウム酸塩、炭化物、ケイ化物、ホウ化物、それらのアンモニウム化合物又はそれらの混合物、有利にはリチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ホウ素、アルミニウム、ケイ素、錫、鉛、ヒ素、アンチモン、ビスマス、セレン、テルル、ポロニウム、鉄、コバルト、ラネーコバルト、ニッケル、ラネーニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、イットリウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、セリウム、それらの混合物から選択される金属、又はそれらのホウ酸塩、炭酸塩、ケイ酸塩、硝酸塩、リン酸塩、ヒ酸塩、アンチモン酸塩、ビスマス酸塩、硫酸塩、セレン酸塩、バナジウム酸塩、モリブデン酸塩、ニオブ酸塩、クロム酸塩、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、硫化物、セレン化物、テルル化物、窒化物、リン化物、ヒ化物、酢酸塩、アセチルアセトン酸塩、パラジウム酸塩、白金酸塩、マンガン酸塩、炭化物、ケイ化物、ホウ化物、それらのアンモニウム化合物又はそれらの混合物、特に有利にはリチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、ケイ素、錫、鉛、ヒ素、アンチモン、ビスマス、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、銅、銀、亜鉛、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、セリウム、それらの混合物から選択される金属、又はそれらの炭酸塩、ケイ酸塩、硝酸塩、リン酸塩、ヒ酸塩、アンチモン酸塩、ビスマス酸塩、硫酸塩、バナジウム酸塩、モリブデン酸塩、ニオブ酸塩、クロム酸塩、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、硫化物、窒化物、炭化物、それらのアンモニウム化合物又はそれらの混合物の群から選択される活性成分。

【0024】有利には、金属としてはアルミニウム、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、モリブデン、亜鉛、チタン、ジルコニウム、タングステン、ニオブ、クロム及び炭素の群から選択されるもの、無機粉末としては Al_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、 ZnO 、 Fe_2O_3 、 CoO 、 Co_2O_3 、 Cr_2O_3 、 NiO 、 B_2O_3 、 Ce_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_2O_3 、 B_4C 、 SiC 、 WC 、 TiC 、 TaC 、 Si_3N_4 、 AlN 、 BN 、 TiN 及び ZrN 又はそれらの2種以上の混合物の群から選択されるもの、より有利

には、金属としては鉄、コバルト、ニッケル、クロム、パラジウム、モリブデン及びチタンの群から選択されるもの、無機粉末としては SiC 、 Si_3N_4 、 BN 、 B_4C 、 WC 、 TiC 、 TiN 、 ZrN 及び AlN の群又はそれらの2種以上の混合物から選択されるものが使用され、特に有利には無機粉末としては SiC 、 Si_3N_4 及びそれらの混合物から選択されるものが使用される。

【0025】担体無しの触媒を製造すべき場合には、成分A)は活性成分III)だけ、及び所望により、IV)テフロン又はポリイミドの群から選択される有機粉末からなっている。

【0026】適当な成分B)は、以下のものからなる：ポリエチレンもしくはポリプロピレンポリマー、又はエチレン、プロピレン、1-ブテンもしくはイソブテンのコポリマー、又はポリエチレンメチルメタクリレートコポリマー、又はポリエチレンオキシドコポリマー、又はB₁)欧州特許出願公開第444475号明細書から公知であるような、ポリオキシメチレンホモポリマー又はコポリマー50~100重量%、有利には70~90重量%、特に有利には80~88重量%及び

B₂)平均粒子寸法1 μm 未満で、B₁)中に均質に溶解された又はB₂)中に分散されたポリマー、有利にはポリ-1,3-ジオキソラン、ポリ-1,3-ジオキサン、ポリ-1,3-ジオキセパン、特に有利にはポリ-1,3-ジオキセパン0~50重量%、10~30重量%、特に有利には12~25重量%の混合物。

【0027】有機バインダーは、また、ポリアセタール、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンメチルメタクリレートのような1種以上の熱可塑性樹脂とポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンブタンジオールホルマール、フタル酸エステル、エチレン-ビニルアセテート及びモンタンエステルワックスのような1種以上の可塑剤との混合物からなっている。

【0028】適当なポリアセタールバインダーは、例えば、有利には10,000~50,000の分子量を有するポリオキシメチレンである。ホルムアルデヒド又はトリオキサンのホモポリマーとは別に、別の適当なバインダーは、トリオキサンと、例えば環式エーテル例えばエチレンオキシド、及び1,3-ジオキソラン又はホルマール例えば1,3-ジオキセパンとのコポリマーもしくはそれらの混合物、又はホモポリマーのポリ-1,3-ジオキソラン、ポリ-1,3-ジオキサン、又はポリ-1,3-ジオキセパンであり、この場合コポリマーの量は一般にポリマーの10~30重量%である。

【0029】更に、これらは熱可塑性バインダー、例えばポリエチレン、ポリメチルメタクリレートもしくはポリエチレン、及び分散剤もしくは滑剤例えばポリエチレングリコール、ステアリン酸、脂肪アルコール、ポリビニルピロリドンもしくはポリビニルアルコールのような

助剤を含有することができる。助剤の量は一般に全材料の0.1~12重量%である。

【0030】適当な成分C)は、欧州特許出願公開第444475号明細書から公知であるような分散剤、例えば有機カルボン酸、アミン、アミド又はマレインイミド、ステアリン酸、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンオキシド及びモンタンワックス、有利には有機カルボン酸、アミン、アミド又はマレインイミド、ポリエチレングリコール及びポリエチレンオキシド、特に有利には有機カルボン酸、アミン、マレインイミド、ポリエチレングリコール及びポリエチレンオキシドである。

【0031】本発明による触媒担体又は触媒を製造する(一緒に混合する)ために使用される混合物は、一般に成分A)15~70重量%、有利には30~70重量%、特に有利には50~65重量%、成分B)30~85重量%、有利には30~70重量%、特に有利には35~50重量%及び成分C)0~15重量%、有利には1~12重量%、特に有利には2~8重量%を有するか又はなっているもよい。

【0032】適当な担体材料は、AI、II及びIVのセラミック、金属又は有機粉末である。

【0033】担体無しの触媒の場合には、活性成分を直接粉末として使用することができ、又は、担体触媒の場合には、これらを無機粉末I)、金属粉末II)、有機粉末IV)もしくはそれらの混合物に施し、引き続き担体材料に施すか又は担体材料と一緒に配合することができる。

【0034】更に、例えば Al_2O_3 、 SiO_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、Cもしくはそれらの混合物の無機もしくは有機遷移もしくはホイスカーを、本発明による組成物に添加することができる。

【0035】本発明による製造方法においては、成分A)を一般に分散剤C)を用いて解凝集化し、かつこうして均一な寸法にした出発粉末を比較的高い成分A)含量で有機バインダー〔成分B)〕に練込む。有機バインダーは、粉末粒子間の一般に均一な寸法のかつ規則的に配置された間隙空間に充填される。凝集物形成の結果として成分A)の出発粉末内に存在するほぼ100 μm 周辺のマクロ気孔は、一般に解凝集化により排除される。狭い単一モード粒子寸法分布を有する粉末を使用することにより、有機バインダー及び有機分散液の除去により、粉末粒子間に極めて均一な寸法の気孔が残る。一般に、平均気孔直径は使用粉末の平均粒子直径の25%である(〔単位: dm/kg 〕参照)。多モードの粒子寸法分布を使用する場合又は多孔質粉末を使用する際には、多モード(バイモード、トリモード、テトラモード又はそれ以上のモード)の気孔分布を製造することもでき、この際には気孔寸法は粉末粒子間の間隙空間により

及び粉末粒子の内部多孔度により決定される。

【0036】本発明による触媒は、不均一の担体触媒又は担体無し触媒であってもよい。担体無しの触媒は不活性多孔質セラミック又は金属触媒担体に触媒活性成分もしくは触媒活性成分の先駆物質を浸漬、含浸、噴霧含浸、噴霧乾燥、沈着、ハイコーティング、ウォッシュコーティングにより被覆することにより製造することができる。

【0037】更に、本発明は、

A)

I) 元素ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、錫、鉛、アンチモン、セレン、テルル、ポロニウム、アスタチン、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀、スカンジウム、イットリウム、ランタン、アクチニウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、セリウム、ブラセオジムの酸化物、窒化物、炭化物、ケイ酸塩、アルミノケイ酸塩又はそれらの混合物の群から選択される無機粉末及び/又はII) 元素ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、錫、鉛、アンチモン、セレン、テルル、ポロニウム、ネオジウム、サマリウム、ジスプロシウム、アスタチン、鉄、コバルト、ラネーコバルト、ニッケル、ラネーニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀、スカンジウム、イットリウム、ランタン、アクチニウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、セリウム、ブラセオジムの金属及び合金、WC、TiC、TaC、VC又はそれらの混合物、WC-コバルト、TiC-コバルト、TaC-コバルト、VC-コバルト又はそれらの混合物、及びまた炭素のうちから選択される金属性粉末及び/又はIII) 無機酸、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、錫、鉛、ヒ素、アンチモン、ヒスマス、セレン、テルル、ポロニウム、アスタチン、鉄、コバルト、ラネーコバルト、ニッケル、ラネーニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀、スカンジウム、イットリウム、ランタン、アクチニウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タン

グステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、セリウム、ブラセオジウム、それらの混合物から選択される金属、又はそれらのホウ酸塩、炭酸塩、ケイ酸塩、硝酸塩、リン酸塩、ヒ酸塩、アンチモン酸塩、ビスマス酸塩、硫酸塩、セレン酸塩、テルル酸塩、バナジウム酸塩、モリブデン酸塩、ニオブ酸塩、クロム酸塩、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、硫化物、セレン化物、テルル化物、窒化物、リン化物、ヒ化物、酢酸塩、アセチルアセトン酸塩、パラジウム酸塩、白金酸塩、シアン化物、チオシアン酸塩、マンガン酸塩、レニウム酸塩、オスニウム酸塩、炭化物、ケイ化物、ホウ化物、それらのアンモニウム化合物又はそれらの混合物の群から選択される活性成分及び/又は

IV) テフロン又はポリイミドの群から選択される有機粉末15〜70容量%、

B) ポリエチレンもしくはポリプロピレンポリマー、又はエチレン、プロピレン、1-ブテンもしくはイソブテンのコポリマー、又はポリエチレンメチルメタクリレートコポリマー、又はポリエチレンオキシドコポリマー、又は

B₁) ポリオキシメチレンホモポリマー又はコポリマー50〜100重量%と

B₂) 平均粒子寸法1μm未満で、均質にB₁)中に溶解された又はB₁)中に分散されたポリマー0〜50重量%の混合物30〜85容量%、

C) 分散剤0〜15容量%からなる混合物を成形し、ガス状酸で100〜160℃での処理、400〜600℃での熱分解によりバインダーを除去し、引き続き600〜1400℃で前焼結し、かつ所望により、活性成分を成分A)に又は前焼結した組成物に、1回以上の浸漬、含浸、スプレー含浸、沈着、ハイコーティング、ウォッシュコーティング又は噴霧乾燥により活性成分IIIを成分A)に又は前焼結した組成物に施すことにより製造された、単一モード又は多モードの触媒担体又は触媒に關し、その際バインダーの熱分解的除去後の触媒担体又は触媒は、BET比表面積0.01〜250m²/g及び水銀圧多孔度測定法により測定した気孔寸法分布50〜300.000nmを有する。

【0038】本発明による触媒担体及び触媒は、一般に以下の目的に使用するために好適である：還元（水素添加）、例えばアルキンの水素添加、例えばC₂、C₃、C₄混合物中のアセチレンの選択的水素添加、C₄フラクション中のビニルアセチレンの選択的水素添加及びブテンジオール又はブタンジオールを得るためのブチンジオールの水素添加、アルケンの水素添加、例えばオキソ法における不飽和化合物の水素添加、アミン化水素添加、芳香族化合物の水素添加、ジオレフィン水素添加例えば熱分解ガソリン中のジオレフィンの水素添加、脂肪水素添加、水素添加脱硫例えば例えば硫化水素を得るための無機硫黄化合物、例えばCOS、CS₂、SO₂及びS₂の

水素添加、芳香族化合物又はパラフィンの水素添加精製、有機塩素化合物の水素添加、アルデヒド、カルボン酸、カルボン酸エステル、ケトン、ニトリル、ニドロ化合物、オキシム及びオキソ生成物の水素添加、例えばアニリンを得るためのニトロベンゼンの水素添加、例えばホワイトスプリットを製造するためのカルボニル基及び芳香族化合物の水素添加、トリメチルヒドロキノンを得るための水素添加、ヘキサメチレンジアミン、アクリロニトリル、NH₃を得るためのアジボニトリルの水素添加、ヘキサジオールを得るためのアジピン酸の水素添加、シクロヘキシルヒドロペルオキシドのシクロヘキサノールへの水素添加、シトロネラルールを得るための水素添加、デヒドロリリアルールからのリリアルールの製造、アンモニア又はアルカンを用いた還元による排気ガスからのNO_xの除去及び合成ガスからのアルカン、オレフィン、アルコール、アルデヒド及び/又はカルボン酸の製造、アミノカプロニトリルを得るためのアジボニトリルの水素添加、アミノカプロニトリルを得るためのアジピン酸のアミン化水素添加；酸化（脱水素化）、例えば：アルカンの酸化例えばスチレンを得るためのエチルベンゼンの脱水素化又は2,6-ジメチルアニリンを得るためのジメチルシクロヘキシルアミンの脱水素化、アルケンの脱水素化、アルコールの脱水素化例えばシクロヘキサノールを得るためのシクロヘキサノールの脱水素化及びエチルヘキサノールからのエチルヘキサン酸およびエチルヘキサノールの製造、アンモ酸化例えばメタンからのシアン化水素の製造又はブタロジニトリルを得るためのo-キシレンのアンモ酸化、芳香族化合物のアンモ酸化、エポキシ化、酸性ハロゲン化、酸性カップリング、クラウス法により硫黄を得るための硫化水素含有ガスの酸化、オキシ塩素化法による塩化ビニルの製造（スタウファー法：Stauffer process）、二酸化硫黄を得るための硫化水素及び/又は有機硫黄化合物の酸化、SO₂含有ガスからの接触法による硫酸の製造、o-キシレン及び空気からの無水フタル酸の製造、炭化水素、溶剤又はCO汚染排気ガスの触媒燃焼、エチレンのオキシ塩素化による二塩化エチレンの製造、アクリル酸を得るためのプロペンの酸化、メタクロレインからのメタクリル酸の製造、イソ酪酸からのメタクリル酸の製造、キシリジンを得るためのDMCHAの脱水素化及びトリメチルフェノール得るためのトリメチルシクロヘキサンの脱水素化、エチレンの酸化エチレンへの酸化、ブタジエンの酸化ブタジエンへの酸化、プロペンのアクリロレインへの酸化、メタクロレインのメタクリル酸への酸化；酸性もしくは塩基性触媒反応、例えば：例えばエチレンオキシド又はプロピレンオキシドのアルコキシ化、例えばα-メトキシエチルホルムアミドからN-ビニルホルムアミドを得るための脱アルコキシ化、アルキル化、アシル化、水和、例えばエタノールアミンからアジリジンを得るための又はホルムアミドからシアン酸を得るた

めの脱水、アミン化、アルドール反応、オリゴマー化、重合、ポリマー類似反応、環化、異性化、エステル化、例えば蒸気及び場合により CO_2 を使用した天然ガスのガス状炭化水素の分解、プロピレンのアクロレインへの酸化、例えばN-ビニルホルムアミドを得るためのN-ホルミルアラニンニトリルの離脱反応、例えばメタノールプロピンに α -メトキシ基への付加。

【0039】更に、100~100,000nmの気孔寸法を有するマクロ孔質担体は、ディーゼル排気ガスから燃焼残渣（煤）を除去するため及びバクテリア（1~2 μm ）の使用と組み合わせたバイオ反応器のために適当である。

【0040】本発明による方法により製造される触媒担体又は触媒は、比較的高い機械的強度を有し、かつ従って特に流動床反応のために適当である。

【0041】流動床反応は、例えば ϵ -カプロラクタムを得るためのシクロヘキサノンオキシムの転位反応のため、例えばベンゾニトリルを得るためのトルエンのアンモ酸化もしくはアクリロニトリルを得るためのプロピレンのアンモ酸化、ブテンからの無水マレイン酸の製造、又はニトロベンゼンからのアニリンの製造のために使用することができる。

【0042】従って、本発明はまた、単一モード又は多モードの触媒担体又は触媒を使用することによる非定常状態のディーコン（Deacon）法において塩化水素から塩素を製造する方法、単一モード又は多モードの触媒担体又は触媒を使用することによる非定常状態オキシ脱水素化においてエチルベンゼンの反応させることによるスチレンの製造方法、単一モード又は多モードの触媒担体又は触媒を使用することによるエタノールアミンからアジリジン（40）を製造する方法、単一モード又は多モードの触媒担体又は触媒を使用することによるトリメチルシクロヘキサノンを反応させることによるトリメチルフェノールの製造方法、単一モード又は多モードの触媒担体又は触媒を使用することによる還元方法、単一モード又は多モードの触媒担体又は触媒を使用することによる水素添加方法、単一モード又は多モードの触媒担体又は触媒を使用することによる酸化方法、単一モード又は多モードの触媒担体又は触媒を使用することによる脱水素化方法、単一モード又は多モードの触媒担体又は触媒を使用することによる酸又は塩基触媒反応を実施する方法、単一モード又は多モードの触媒担体又は触媒を使用することによる流動床反応を実施する方法、単一モード又は多モードの触媒担体又は触媒を使用することによるディーゼル排気ガスから燃焼残留物を除去する方法、単一モード又は多モードの触媒担体又は触媒を使用することによる廃ガスから NO_x を除去する方法、単一モード又は多モードの触媒担体又は触媒を使用することによる細菌と一緒にバイオ反応器で反応を実施する方法、及び固定した酵素又は微生物と一緒にバイオ触媒として単一モード又は

多モードの触媒担体又は触媒を使用することによるバイオ触媒の存在化に反応を実施する方法に関する。

【0043】本発明はまた、単一モード又は多モードの触媒又は触媒担体を使用することによる、非定常状態のディーコン法において塩化水素から塩素を製造する方法、単一モード又は多モードの触媒又は触媒担体を使用することによる、非定常状態オキシ脱水素化においてスチレンを得るためのエチルベンゼンを反応させる方法、単一モード又は多モードの触媒又は触媒担体を使用することによる、エタノールアミンからアジリジン（40）を製造する方法、単一モード又は多モードの触媒又は触媒担体を使用することによる、トリメチルフェノールを得るためのトリメチルシクロヘキサノンを反応させる方法、単一モード又は多モードの触媒又は触媒担体を使用することによる還元方法、単一モード又は多モードの触媒又は触媒担体を使用することによる水素添加方法、単一モード又は多モードの触媒又は触媒担体を使用することによる酸化方法、単一モード又は多モードの触媒又は触媒担体を使用することによる、脱水素化方法、単一モード又は多モードの触媒又は触媒担体を使用することによる、酸又は塩基触媒反応を実施する方法、単一モード又は多モードの触媒又は触媒担体を使用することによる、流動床における反応を実施する方法、単一モード又は多モードの触媒又は触媒担体を使用することによる、ディーゼル排気ガスから燃焼残留物を除去する方法、単一モード又は多モードの触媒又は触媒担体を使用することによる、廃ガスから NO_x を除去する方法、単一モード又は多モードの触媒又は触媒担体を使用することによる、細菌の存在下にバイオ反応器で反応を実施する方法、固定した酵素又は微生物と一緒に、触媒担体として単一モード又は多モードの触媒担体を使用することによる、バイオ触媒の存在下に反応を実施する方法に関する。

【0044】前記において、適用される触媒担体又は触媒は、本発明による触媒担体又は触媒である。

【0045】

【実施例】

例1

第I表に記載のセラミック粉末1を、平均分子量15,000を有するトリオキサランとブタンジオールホルマール2、5重量%のポリオキシメチレンコポリマー（POM/PBDF）からなるポリアセタールをベースとするバインダー、並びに助剤としての平均分子量50,000を有するポリブタンジオールホルマール20重量%及び分子量800を有するポリエチレングリコール5重量%（使用粉末に対して）と一緒に180℃で押出成形して、直径4mmを有する押出物を製造し、該押出物をマッフル炉内で N_2 雰囲気下で600℃で1時間熱分解し、次いで空気中で種々の温度で前焼結した。操作パラメータは、第I表に示されており、気孔半径分布及びその他の押出物の特性は第IIIa及びb表に示され

ている。

【0046】例2

第I表に記載のセラミック粉末2を二軸シグマニーダー内で220℃で分子量150,000及び密度0.95 g/m³を有するポリエチレン及び分子量400を有するポリエチレンオキシドを添加して混練した。グラニューールをマッフル炉内でN₂下で600℃で1時間熱分解し、次いで空気中で800℃で2時間前焼結した。操作パラメータは、第II表に示されており、気孔半径分布及びその他の押出物の特性は第IIIa及びb表に示されている。

【0047】例3

第I表に記載のセラミック粉末3を二軸シグマニーダー内で200℃で分子量100,000及び密度1.04 g/m³を有するポリエチレン及び分子量400を有するポリエチレンオキシドを添加して混練した。該供給原料を排出スクリュウを介してグラニューール化した。該グラニューールを回転管型炉内でN₂下で500℃で0.5時間熱分解し、次いで空気50 l/h下で800℃で0.5時間前焼結した。操作パラメータは、第II表に示されており、気孔半径分布及びその他の押出物の特性は第IIIa及びb表に示されている。

【0048】例4

第I表に記載のセラミック粉末4を二軸シグマニーダー内で200℃で、Si₃N₄ (HC STRRCK, LC12) 90重量%、Y₂O₃ (HC STRRCK: グレード・ファイン) 5重量%及びAl₂O₃ (ALCOA, CT3000SG) 5重量%と一緒に分子量150,000及び密度1.17 g/m³を有するポリメチルメタクリレート及び分子量400を有するポリエチレンオキシドを添加して混練した。該供給原料を排出スクリュウを介してグラニューール化した。該グラニューールをマッフル炉内でN₂下で600℃で1時間熱分解し、次いで空気中で600℃で2時間前焼結した。操作パラメータは、第II表に示されており、気孔半径分布及びその他の押出物の特性は第IIIa及びb表に示されている。

【0049】例5

第I表に記載のセラミック粉末5を、平均分子量150,000を有するトリオキサンとブタンジオールホルマール2.5重量%のポリオキシメチレンコポリマー (POM/PBDF) からなるポリアセタールをベースとするバインダー、並びに助剤としての平均分子量50,000を有するポリブタンジオールホルマール20重量%及び分子量800を有するポリエチレングリコール5重量% (使用粉末に対して) と一緒に180℃で押出成形して、直径4 mmを有する押出物を製造し、該押出物をマッフル炉内でN₂雰囲気下で600℃で1時間熱分解し、次いで空気中で800℃で2時間前焼結した。操作パラメータは、第II表に示されており、気孔半径分布及びその他の押出物の特性は第IIIa及びb表

に示されている。

【0050】例6

第I表に記載のセラミック粉末6を、平均分子量150,000を有するトリオキサンとブタンジオールホルマール2.5重量%のポリオキシメチレンコポリマー (POM/PBDF) からなるポリアセタールをベースとするバインダー、並びに助剤としての平均分子量50,000を有するポリブタンジオールホルマール20重量%及び分子量800を有するポリエチレングリコール5重量% (使用粉末に対して) と一緒に180℃で押出成形して、直径4 mmを有する押出物を製造し、該押出物をマッフル炉内でN₂雰囲気下で600℃で1時間熱分解し、次いで空気中で1100℃で2時間前焼結した。操作パラメータは、第II表に示されており、気孔半径分布及びその他の押出物の特性は第IIIa及びb表に示されている。

【0051】例7

最大1 μmを有するバイモードの粒子寸法分布を有する第I表に記載のセラミック粉末7を、平均分子量150,000を有するトリオキサンとブタンジオールホルマール2.5重量%のポリオキシメチレンコポリマー (POM/PBDF) からなるポリアセタールをベースとするバインダー、並びに助剤としての平均分子量50,000を有するポリブタンジオールホルマール20重量%及び分子量800を有するポリエチレングリコール5重量% (使用粉末に対して) と一緒に混練し、180℃で押出成形して、直径4 mmを有する押出物を製造し、該押出物をマッフル炉内で窒素雰囲気下で600℃で1時間熱分解し、次いで空気中で800℃で2時間前焼結した。操作パラメータは、第II表に示されており、気孔半径分布及びその他の押出物の特性は第IIIa及びb表に示されている。

【0052】例8

最大1 μmを有するバイモードの粒子寸法分布を有する第I表に記載のセラミック粉末8を、平均分子量150,000を有するトリオキサンとブタンジオールホルマール2.5重量%のポリオキシメチレンコポリマー (POM/PBDF) からなるポリアセタールをベースとするバインダー、並びに助剤としての平均分子量50,000を有するポリブタンジオールホルマール20重量%及び分子量800を有するポリエチレングリコール5重量% (使用粉末に対して) と一緒に混練した。冷却した生成物を、カッターミル内でグラニューール化した。該グラニューールを窒素雰囲気下で600℃で1時間熱分解し、次いで空気中で1100℃で2時間前焼結した。操作パラメータは、第II表に示されており、気孔半径分布及びその他の押出物の特性は第IIIa及びb表に示されている。

【0053】

【表1】

第 I 表

例	粉末	銘柄	粉末 含量	粉末 の量	ポリアセ タール	P B D F	PE	P M M A	PS	PEG	P E O
No.			容積%	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
1	Al ₂ O ₃	ALCOA CT3000- SG	56	1000	162	41				50	
2	Al ₂ O ₃	ALCOA CT3000- SG	56	1000			169				20
3	Al ₂ O ₃	ALCOA CT3000- SG	56	1000					185		20
4	90% Si ₃ N ₄	HC STARCK LC12	50	900				334			20
	5% Y ₂ O ₃	HC STARCK grade fine	—	50	—	—	—	—	—	—	—
	5% Al ₂ O ₃	ALCOA CT3000- SG	—	50	—	—	—	—	—	—	—
5	ZrO ₂	TOSOH TZ-3YS	50	1000	127	32				50	
6	Al ₂ O ₃	ALCOA CT3000- SG	56	1000	162	41				50	
7	Al ₂ O ₃	ALCOA tabular	50	1000	219	55				50	
8	Al ₂ O ₃	Norton FCP13N- LC	49	1000	295	74				50	

ポリアセタール=トリオキサンとブタンジオールホルマル2.5%のコポリマー、分子量150,000

PBDF=ポリブタンジオールホルマル、分子量50,000

PE=ポリエチレン、分子量150,000、d=0.95g/ml

PMMA=ポリメチルメタクリレート、分子量150,000、d=1.17g/ml, Lucryl G88 WVI [BASF]

PS=ポリスチレン、分子量100,000、d=1.04g/ml, 16SN [BASF]

PEG=ポリエチレングリコール、分子量800

PEO=ポリエチレンオキシド、分子量400

[0054]

* * [表2]

第 II 表

例 No.	粉末	銘柄	平均粒子寸法 [μm]	焼結温度 [°C]	焼結時間 [h]	気孔寸法分布 図表
1a	Al ₂ O ₃	ALCOA CT3000SG	0.7	600	2	
1b	Al ₂ O ₃	ALCOA CT3000SG	0.7	800	2	1
1c	Al ₂ O ₃	ALCOA CT3000SG	0.7	900	2	
1d	Al ₂ O ₃	ALCOA CT3000SG	0.7	1100	2	
2	Al ₂ O ₃	ALCOA CT3000SG	0.7	800	2	2
3	Al ₂ O ₃	ALCOA CT3000SG	0.7	800	0.5	3
4	90% Si ₃ N ₄ 5% Y ₂ O ₃ 5% Al ₂ O ₃	HC STARCK, LC12 HC STARCK 等級: 優良 ALCOA CT3000SG	0.6 0.5 0.7	600	2	4
5	ZrO ₂	TOSOH, TZ-3YS	0.4	800	2	5
6	Al ₂ O ₃	ALCOA CT3000SG	0.7	1100	2	6
7	Al ₂ O ₃	ALCOA, 平板状	1-10	800	2	7
8	SiC	NORTON, FCP13NCL	0.8	1100	2	8
9	Al ₂ O ₃ Al ₂ O ₃	ALCOA, CT3000SG RHONE POULENC, SPH512	0.7	800	2	9

[0055]

[表3]

第 III a 表

例 No.	d ₂₅ [nm]	d ₂₅ /PS	d ₁₀ [nm]	d ₁₀ /d ₂₅	d ₅₀ [nm]	d ₅₀ /d ₂₅	d ₈₀ [nm]	d ₈₀ /d ₂₅	d ₉₀ [nm]	d ₉₅ [nm]	d ₉₅ /d ₂₅
1a	163	0.23	1824	11.2	170	1.0	127	0.8	76	35	0.3
1b	169	0.24	3436	20.3	173	1.0	130	0.8	76	36	0.3
1c	173	0.25	5703	30.3	178	1.0	140	0.8	99	53	0.4
1d	173	0.25	7760	44.9	173	1.0	144	0.8	100	52	0.3
2	165	0.24	9000	54.3	170	1.0	136	0.8	111	73	0.5
3	160	0.23	1210	7.6	163	1.0	127	0.8	76	42	0.3
4	131	0.22	149	1.1	133	1.0	83	0.6	44	30	0.2
5	130	0.38	11360	73.7	133	1.0	126	0.8	87	29	0.2
6	172	0.23	1233	7.2	180	1.0	148	0.9	106	69	0.4
7	ハイモード気孔直径、最大150μm / 1μm										
	1000										
	50000										
8	229	0.29	1290	6.1	233	1.0	188	0.8	130	57	0.4
9	169	0.24	3436	20.3	173	1.0	130	0.8	76	36	0.3
	224		628	2.8	227	1.0	185	0.8	163	145	0.6

【0056】

* * [表4]

第 III b 表

例 No.	WHH [nm]	WHH/dm	TPV [ml/g]	TPA [m ² /g]	CH [g]	Abrasion [%]	WA [ml/g]	BET [m ² /g]
1a	36	0.3	0.33	8.6				6.4
1b	36	0.2	0.23	8.7	4.9	1.7	0.2	5.6
1c	36	0.2	0.23	6.3				3.3
1d	33	0.2	0.21	8.0				4.3
2	36	0.2	0.22	6.9				
3	33	0.2	0.23	8.9				
4	29	0.2	0.31	17.7			0.38	23.1
5	26	0.2	0.12	3.3	2.4		0.2	3.8
6	23	0.1	0.21	7.2	19.3	0.3	0.2	4.3
7	300	0.3	0.37	1.3				2.2
	80000	0.3						
8	28	0.3	0.22	6.2				3.8
9	23	0.1	0.23	8.7	4.9	3.7	0.2	5.6
	133	0.6	0.35	12				

Autopore II 9220 V3.30 を使用したDIN 66133に基づく水銀圧多孔度測定

PS: 平均粒子寸法; dm: 平均気孔直径

TPV: 全気孔容積(300~0.005 μm); TOA: 全気孔面積(300~0.005 μm)

d10: 全気孔容積の10%の気孔直径; d50: 全気孔容積の50%の気孔直径

d80: 全気孔容積の80%の気孔直径; d90: 全気孔容積の90%の気孔直径

d95: 全気孔容積の95%の気孔直径

WHH: 気孔寸法分布の半分の高さの幅; CH: 切断硬度; WA: 吸水量;

BET: DIN 66131に基づく比表面積; 摩耗率: 摩耗測定

WHH/dm: 気孔寸法分布の半分の高さの幅/平均気孔直径

【0057】比較例A

Si₃N₄ (HC STARCK, LC12) 586 gをY₂O₃ (HC STARCK; グレードファイン) 32 g、α-Al₂O₃ (ALCOA, CT3000SG) 32 g、H₂O 150 g及びHNO₃ 48 gと一緒に35分間混練しかつ45~150℃で押出して 40 4 mmの押出物を得た。

【0058】該押出物を空气中で600、800及び1100℃で焼成した。焼成中に、押出物は粉末(切断硬度=0 kg)に崩壊した。

【0059】比較例B

ローン・ポーレンク (Rhone Poulenc) 社から市販のα-Al₂O₃、触媒担体SPHS12は、匹敵するBET 5.4 m²/g及び全気孔容積(TPA) 0.51 ml/gで、本発明に基づき使用されかつ第IIIa表及び第IIIb表、例No. 1b及び図1bに示されたALCOA 50

からのAl₂O₃、触媒担体CT3000SGよりも著しく広い気孔分布(図13参照)を有していた。

【0060】比較例C

通常の混練及び押出後に、ZrO₂は低い硬度を有している。

【0061】TOSOH社のZrO₂粉末(例5の出発物質)TZ-3YS 300 g及び押出助剤9 gを、水31 mlと混合し、ニーダー内で2.5時間濃密にし、引き続き押出機で成形して3 mmの充実の押出物を得た。該押出物を120℃で2時間乾燥させ、引き続き空气中で800℃(例5と同じ焼成温度)で2時間焼成した。

【0062】該充実の押出物で以下の特性が測定された:

【0063】

〔表5〕

例	C	S
切断硬度 [kg]	0.6	2.4
BET 表面積 [m ² /g]	5.8	5.8
吸水量 [ml/g]	0.22	0.22
突固め密度 [g/ml]	1.455	1.543

〔0064〕比較例D

高い焼成温度でも従来のZrO₂担体の著しく低い硬度
高い表面積のZr(OH)₂ (BET: 310 m²/g)
100 gを押出助剤3 g及び水45 mlと混合しかつニ
ーダー内で1.5時間混練した。このZrO₂担体を押
出により成形するための試みは成功しなかった。それと
いうのも、該押出物は乾燥過程で再び粉末に崩壊したか
らである(切断硬度=0 kg)。従って、押出成形して
ない混練した組成物を500℃で2時間焼成した。50
0℃で焼成した後の粉末のBET表面積は、68.9 m²
/gであった。800℃で2時間焼成した後の粉末の
BET表面積は、11.2 m²/gであった。

〔0065〕例9〔非定常状態のディーコン (Deacon)
法〕

触媒1

Si, N, 担体上のCu-K-Fe-Na

Si, N, 担体の製造

Si, N, (HC STARCK; LC12) 900 gと、Y₂O₃ (HC
STARCK; グレマドファイン) 50 g及びAl₂O₃ (ALCO
A; CT3000SG) 50 gとを、平均分子量150,000を
有するトリオキサンとブタンジオールホルマール2.5
重量%のポリオキシメチレンポリマー (POM/PB
DF) 276 gからなるポリアセタールをベースとする
バインダー、並びに助剤としての平均分子量50,00
0を有するポリブタンジオールホルマール69 g及び分
子量800を有するポリエチレングリコール50 gと一
緒に180℃で混練し、グラニュール化し、かつマッ
プル炉内でN₂下に600℃で2時間熱分解しかつ100
0℃で2時間前焼成した。BET表面積22.3 m²/g
及び吸水量0.6 ml/gを有するSi, N, 担体を得
られた。

〔0066〕Si, N, の含浸

Si, N, 担体に、その都度蒸留水に溶解させたCuCl
₂・2H₂O 7.06 g、KCl 5.58 g、NaCl
5.58 g及びFeCl₃・6H₂O 9.29 gの溶液
67.8 mlを2回(全溶液135.6 ml)を含浸さ
せ、120℃で16時間乾燥させ(それぞれの含浸工程
後に)かつ450℃で3時間焼成した。このようにし
て、BET表面積9.93 m²/gを有する褐色のグラ
ニュールが得られた。突固め密度は0.978 g/ml

(粒子寸法0.5~1 mm)であった。

〔0067〕更なるFeCl₃-NaCl溶液での含浸
予め含浸したSi, N, 担体25 gに、再度水15.9 m
l中のNaCl 1.39 g及びFeCl₃・6H₂O
2.21 gの溶液をを含浸させ、120℃で16時間乾
燥させかつ450℃で3時間焼成した。該触媒の突固め
密度は0.995 g/ml (粒子寸法0.5~1 mm)
であった。該触媒は、銅1.8重量%及び鉄3重量%を
含有していた。

10 〔0068〕触媒2

Si, N, 担体上のCu-K-Fe-Na

Si, N, 担体の製造

SiC (HC STARCK; UF15) 1000 gを、平均分子量
150,000を有するトリオキサンとブタンジオール
ホルマール2.5重量%のポリオキシメチレンポリマ
ー (POM/PBDF) 281 gからなるポリアセタ
ールをベースとするバインダー、並びに助剤としての平均
分子量50,000を有するポリブタンジオールホルマ
ール70 g及び分子量800を有するポリエチレングリ
コール50 gと一緒に180℃で混練し、ロールミル上
で溶解させて厚さ0.5 mmのシートに加工し、小板に
破碎し、かつこれらを回転管型炉内でN₂下に600℃
で2時間熱分解しかつ前焼成した。BET表面積22.
3 m²/g及び吸水量0.35 ml/gを有するSi, N
担体を得られた。

〔0069〕SiCの含浸

SiC小板に、その都度蒸留水に溶解させたCuCl₂
・2H₂O 23.7 g、KCl 10.38 g、Fe
Cl₃・6H₂O 42.78 g及びNaCl 9.26 g
の溶液53 mlを2回(全溶液106 ml)を含浸さ
せ、120℃で16時間乾燥させ(それぞれの含浸工程
後に)かつ450℃で3時間焼成した。

〔0070〕更なるFeCl₃-NaCl溶液での含浸
予め含浸したSiC小板70 gに、再度水15.9 ml
中のNaCl 1.39 g及びFeCl₃・6H₂O 2.
21 gの溶液22 ml(全溶液25 ml)を含浸させ、
120℃で16時間乾燥させかつ450℃で3時間焼成
した。このようにして、銅3.3重量%及び鉄7.8重
量%を含有する帯赤褐色の小板が得られた。

〔0071〕塩素の非定常状態製造のための一般的方法
固定触媒床20 mlを有する加熱式管型反応器に、0.
5~1 mmの触媒寸法フラクションを装填した。乾燥H
Cl流を使用した負荷期及び引き続いての不活性ガス
(N₂又はCO₂)を用いたフラッシング期後に、再生
(脱塩素化)を純粋な空気又は純粋な酸素を使用して実
施した。このサイクルを繰り返した。

〔0072〕HCl濃度及び塩素濃度を連続してそれぞ
れオン・ラインIR分析及びオン・ラインUV分析を使
用して高い時間解像力で測定した。脱塩素化中に発生し
た塩素の合した量を、検査目的のために、付加的に湿式

化学的方法(ヨウ素滴定)により測定した。結果は第1 * [0073]
及び2表にまとめられている。 * [表6]

第1表：触媒1

HCl負荷：250ml HCl/h/ml 触媒1：CO₂60Nl/hでの5分間の向流フラッシング
グ：250ml O₂/h/ml 触媒での純粋O₂5Nl/hを用いた再生：23サイクル

反応器 温度 [°C]	負 荷			脱塩素化					全空時 収 率 [kg Cl ₂ /t cat-h]
	HCl濃度 [容量%]	負荷時間 [分]	負荷 時間 [分]	最大塩素 濃度 [容量%]	平均塩素 濃度 [容量%]	最大残留 HCl濃度 [容量%]	平均残留 HCl濃度 [容量%]	脱塩素化 時間 (Cl ₂ 10容 量%まで) [分]	
425	50	6	39.5	50	32.9	1.2	0.65	7.8	44.3
425	65	8	49.5	62	35.5	2	1.1	10	51.1
425	73	9.7	47.3	64	36.4	1.6	0.8	10	54.4
440	73	10	45	61	35.8	2.8	1.5	9.3	52
450	73	11	44.6	65	37.4	2.5	1.2	9	53.7
460	73	11.5	44.4	64	38.6	2.5	1.3	9	56
460	100	15	25	58	35.3	2.5	1.2	9	73.3

[0074]

※ ※ [表7]

第2表：触媒2

HCl負荷：250ml HCl/h/ml 触媒2；N₂60Nl/hでの5分間の向
流フラッシング；純粋O₂5Nl/hを用いた再生

反応器 温 度 [°C]	負 荷			反応器 温 度 [°C]	脱塩素化					全空時 収 率 [kg Cl ₂ /t cat-h]	
	HCl濃度 [容量%]	負荷時間 [分]	負荷 時間 [分]		塩素濃度 [容量%]		残留 HCl濃度 [容量%]		脱塩素化 時間 (Cl ₂ 10容 量%まで) [分]		
					最大	平均	最大	平均			
380	100	15	15	400	24.9	21.9	1.4	1.2	10	47.2	
360	100	16	17	380	19.8	17.2	1.2	0.95	12	38.7	
390	100	16	17	410	30.7	24.5	1.3	1.15	8	43	
390	100	16	17	410	32.8	24.5			8	34.3	
				+ 10 反応器出口を閉じた状態でHCl下に放置							
400	100	> 10	10	400	24.1	19.4			6.5	28	
				+ 6 反応器出口を閉じた状態でHCl下に放置							
380	100	10.5	10	400	28.6	23.5	1.7	1.6	8.5	44.2	
				+ 6 反応器出口を閉じた状態でHCl下に放置							

[0075] 比較例E [非定常状態ディーコン法]
比較触媒

(Al₂O₃担体上のCu-Fe-K) Al₂O₃ (Pural
SCF rings) 200gに、CuCl₂・2H₂O 32.1

6g、FeCl₃・6H₂O 58g、KCl 30g及び
水114mlの溶液92mlを含浸させ(吸水度=0.
46ml/g)、120℃で16時間乾燥させ、450
℃で3時間焼成し、かつ引き続き残りの溶液85mlを

含浸させ、120℃で16時間乾燥させ、450℃で3時間焼成した。該比較触媒は、Cu 3.8重量%及びFe 4.5重量%を含有し、

突固め密度：0.974 g/ml (0.5~1mm寸法フラクション)；

BET表面積：68.6 m²/g

であった。

【0076】触媒に3回含浸させようとした実験では、該触媒は崩壊した。

【0077】Al₂O₃上のCu-Fe-K

例1~3の塩素の非定常状態製造のための一般的方法に類似した方法を使用して、比較触媒Al₂O₃上のCu-Fe-Kに、365℃で及びHCl 25%を含有する

(該担体は、高いHCl濃度には耐えられなかった) HClガス流4~5 Nl/hで負荷し、HCl漏出時間は10~14分であった。脱塩素化を空気20 Nl/hを用いて再生温度365℃で実施し、脱塩素化時間は60分間で、合した塩素量は0.9 gであり、これから塩素34 kg/触媒 t・hの空時収率時が得られた。

【0078】脱塩素化を空気20 Nl/hを使用して再生温度380℃で実施した場合、脱塩素化時間は35分間及び塩素の合した量は0.7 gであった、これは塩素38 kg/触媒 t・hの空時収率時に相当する。

【0079】負荷及び脱塩素化の際の反応器温度400*

*℃で、脱塩素化時間(塩素<2容量%まで)25分間で最大塩素濃度C1、8容量%及び平均塩素濃度C1、4容量%が達成された。発生した塩素の合した量は1 gであった、測定された最大空時収率は塩素40 kg/触媒 t・hであった。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1表に記載の実施例1bの気孔寸法分布を示す図である。

【図2】第1表に記載の実施例2の気孔寸法分布を示す図である。

【図3】第1表に記載の実施例3の気孔寸法分布を示す図である。

【図4】第1表に記載の実施例4の気孔寸法分布を示す図である。

【図5】第1表に記載の実施例5の気孔寸法分布を示す図である。

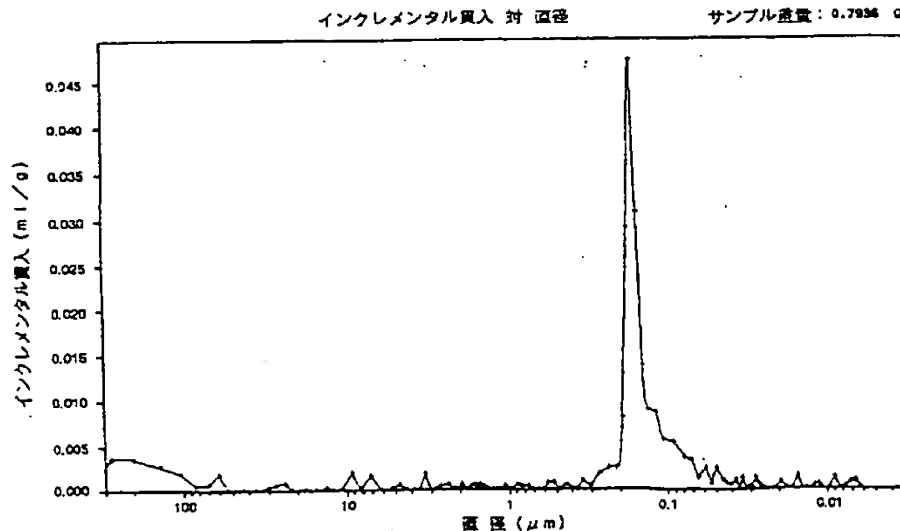
【図6】第1表に記載の実施例6の気孔寸法分布を示す図である。

【図7】第1表に記載の実施例7の気孔寸法分布を示す図である。

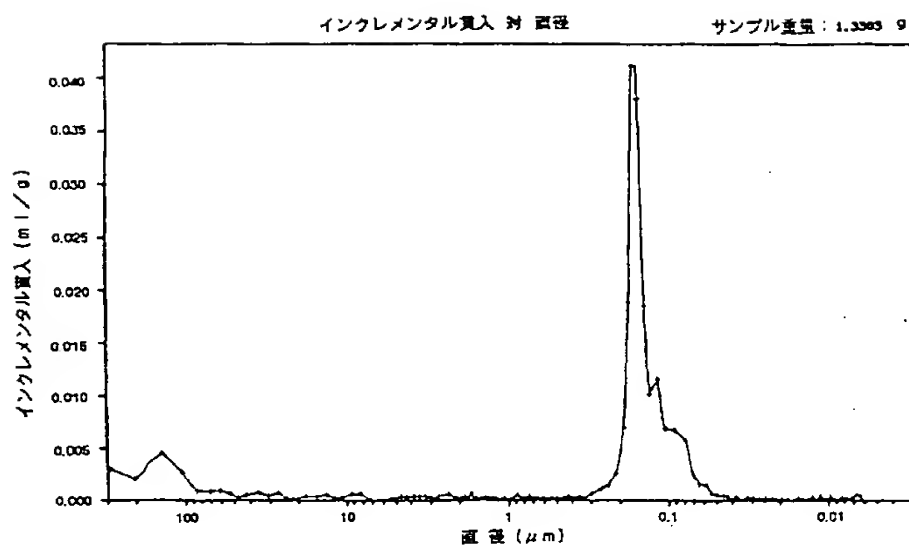
【図8】第1表に記載の実施例8の気孔寸法分布を示す図である。

【図9】第1表に記載の比較例Bの気孔寸法分布を示す図である。

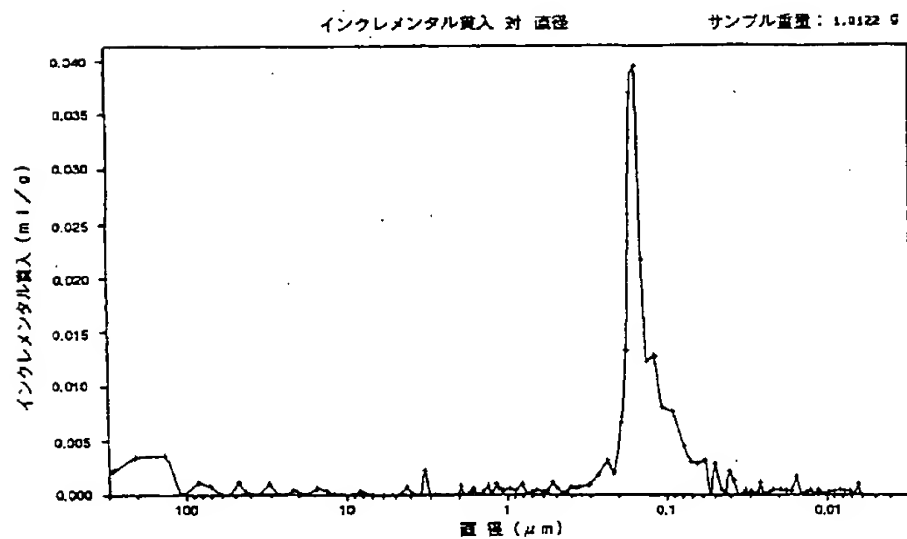
【図1】



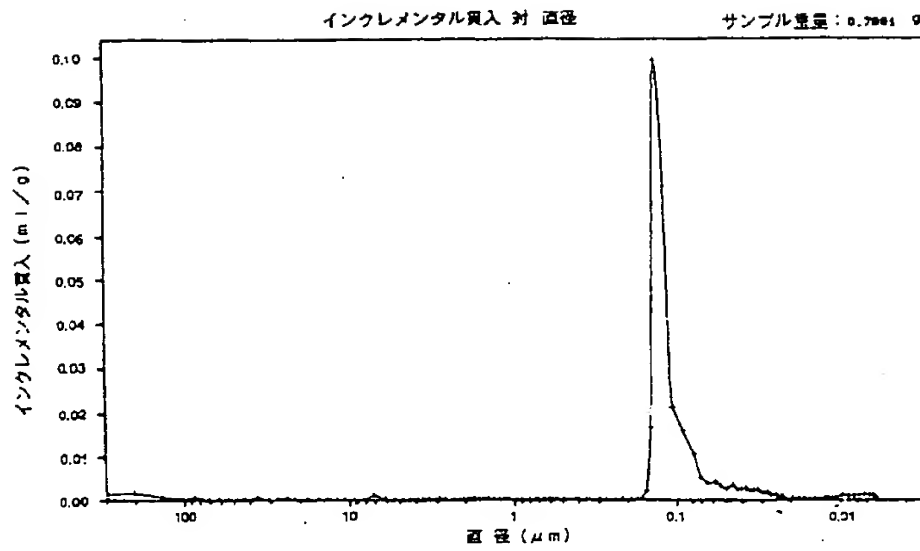
【図2】



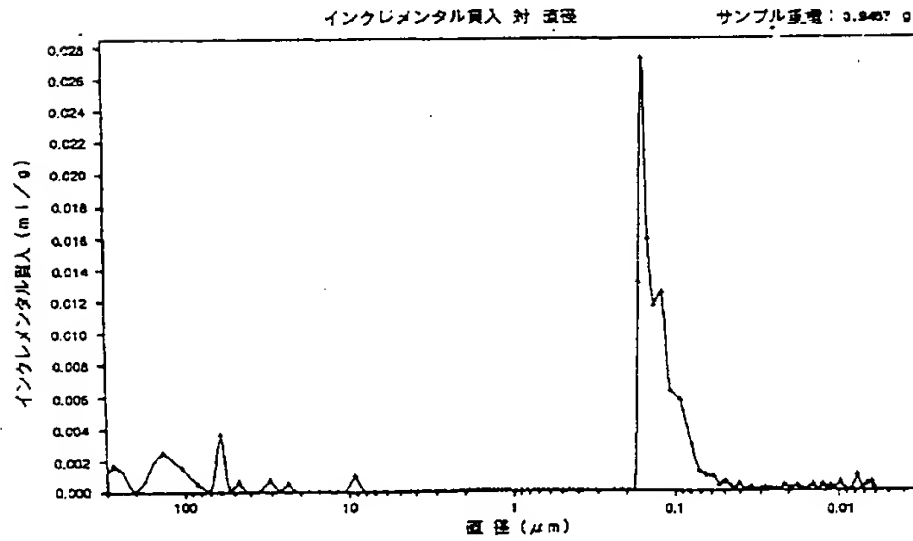
【図3】



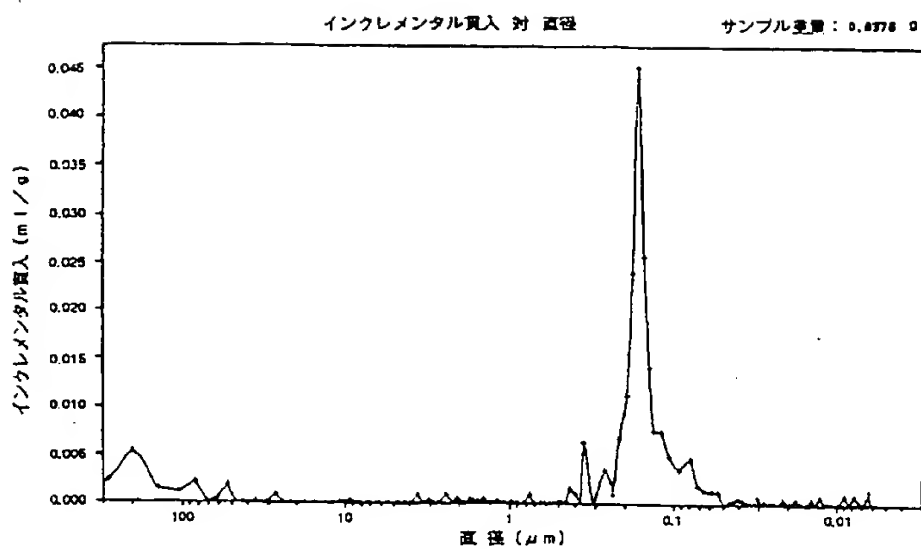
【図4】



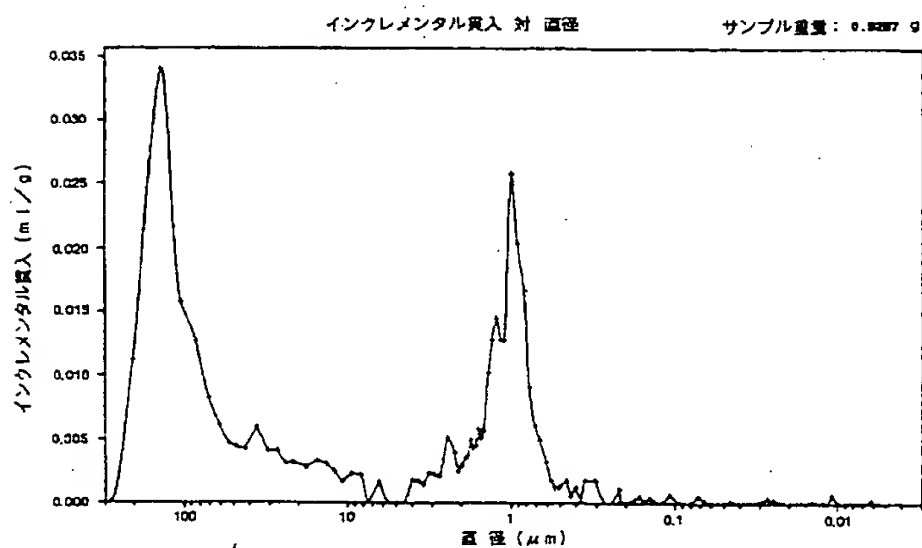
【図5】



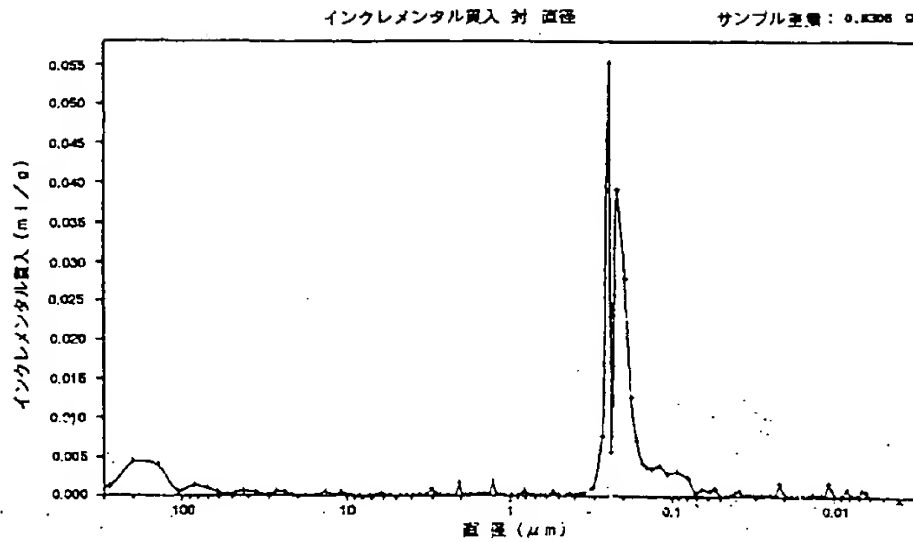
【図6】



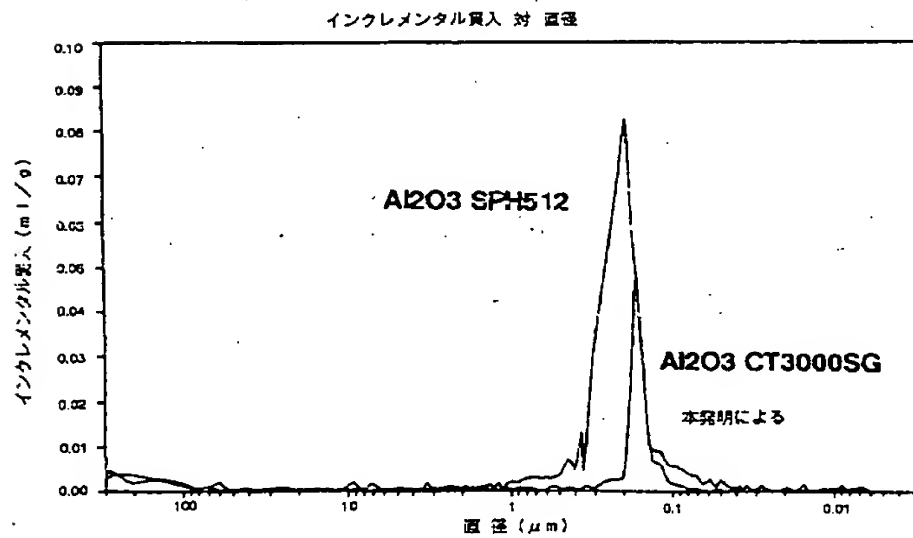
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

B 0 1 J 23/00
 23/10
 27/00
 27/24
 29/00
 37/00

識別記号

庁内整理番号

F I

B 0 1 J 23/10
 27/00
 27/24
 29/00
 37/00
 37/08

技術表示箇所

Z
 Z
 Z
 Z
 H

37/08
 C 0 1 B 7/04 6958-4H
 C 0 7 C 5/333 6958-4H
 15/46 9155-4H
 37/06 9155-4H
 39/06 9159-4C
 C 0 7 D 203/00
 C 1 2 N 11/14
 // C 0 7 B 61/00 3 0 0

(72)発明者 ギュンター ラウト
 ドイツ連邦共和国 ラッツェンブルク ヒ
 ンデンブルクヘーエ 15
 (72)発明者 ウーヴェ ディンガーディッセン
 ドイツ連邦共和国 ゼーハイム-ユーゲン
 ハイム リネヴェーク 1

C 0 1 B 7/04 A
 C 0 7 C 5/333
 15/46
 37/06
 39/06
 C 0 7 D 203/00
 C 1 2 N 11/14
 C 0 7 B 61/00 3 0 0
 B 0 1 D 53/36 1 0 4 A

(72)発明者 フランツ ヨーゼフ ブレッカー
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハー
 フェン シュヴァンターラーアレー 20
 (72)発明者 クレメンス フリック
 ドイツ連邦共和国 ヘルクスハイム アム
 ビルトシュテッケル 16

〔外国語明細書〕

1. Title of Invention

Monomodal or polymodal catalyst support or catalyst, process for the manufacture thereof, and process for the preparation of chlorine

2. Claims

1. A monomodal or polymodal catalyst support or catalyst having a BET specific surface area of from 0.01 to 250 m²/g and a monomodal or polymodal pore size distribution having a mean pore diameter of from 50 to 300,000 nm measured by the mercury pressure porosimetry method, wherein
 - a) from 10 to 95 % of the pore volume is at from 0.2 to 100 times the mean pore diameter and/or
 - b) from 10 to 80 % of the pore volume is at from 0.8 to 100 times the mean pore diameter and/or
 - c) from 50 to 95 % of the pore volume is at from 0.2 to 1 times the mean pore diameter and/or
 - d) from 50 to 80 % of the pore volume is at from 0.8 to 1 times the mean pore diameter and
 - e) the width at half height of the pore size distribution is less than 0.6 times the mean pore diameter.
2. A process for producing a monomodal or polymodal catalyst support or catalyst as defined in claim 1, produced by shaping a mixture of
 - A) from 15 to 70 % by volume of

- I) an inorganic powder selected from the group of oxides, nitrides, carbides, silicates, aluminosilicates of the elements beryllium, magnesium, calcium, strontium, barium, boron, aluminum, gallium, indium, thallium, silicon, germanium, tin, lead, antimony, selenium, tellurium, polonium, astatine, iron, cobalt, nickel, ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium, platinum, copper, silver, gold, zinc, cadmium, mercury, scandium, yttrium, lanthanum, actinium, titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium, tantalum, chromium, molybdenum, tungsten, manganese, technetium, rhenium, cerium, praseodymium or mixtures thereof and/or
- II) a metallic powder selected from among metals and alloys of the elements boron, aluminum, gallium, indium, thallium, silicon, germanium, tin, lead, antimony, selenium, tellurium, polonium, neodymium, samarium, dysprosium, astatine, iron, cobalt, Raney cobalt, nickel, Raney nickel, ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium, platinum, copper, silver, gold, zinc, cadmium, mercury, scandium, yttrium, lanthanum, actinium, titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium, tantalum, chromium, molybdenum, tungsten, manganese, technetium, rhenium, cerium, praseodymium, WC, TiC, TaC, VC or mixtures thereof, WC-cobalt, TiC-cobalt, TaC-cobalt, VC-cobalt or mixtures thereof and also carbon and/or
- III) an active component selected from the group of the inorganic acids, the metals selected from among lithium, sodium, potassium, rubidium, cesium, francium, beryllium, magnesium, calcium, strontium, barium, boron, aluminum, gallium, indium, thallium, silicon, germanium, tin, lead, arsenic, antimony,

bismuth, selenium, tellurium, polonium, astatine, iron, cobalt, Raney cobalt, nickel, Raney nickel, ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium, platinum, copper, silver, gold, zinc, cadmium, mercury, scandium, yttrium, lanthanum, actinium, titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium, tantalum, chromium, molybdenum, tungsten, manganese, technetium, rhenium, cerium, praseodymium, mixtures thereof, or their borates, carbonates, silicates, nitrates, phosphates, arsenates, antimonates, bismuthates, sulfates, selenates, tellurates, vanadates, molybdates, niobates, chromates, oxides, hydroxides, halides, sulfides, selenides, tellurides, nitrides, phosphides, arsenides, acetates, acetylacetonates, palladates, platينات, cyanides, thiocyanates, manganates, rhenates, osmates, carbides, silicides, borides, their ammonium compounds or their mixtures and/or

IV) an organic powder selected from the group Teflon or polyimide

B) from 30 to 85 % by volume of a polyethylene or polypropylene polymer or of a copolymer of ethylene, propylene, 1-butene or isobutene or of a polystyrene copolymer or of a polymethyl methacrylate copolymer or of a polyethylene oxide copolymer or of an ethylene-vinyl acetate copolymer or of a mixture of

B₁) from 50 to 100 % by weight of a polyoxymethylene homopolymer or copolymer and

B₂) from 0 to 50 % by weight of a polymer homogeneously dissolved in B₁) or dispersed in B₁) at a mean particle size of less than 1 μm and

C) from 0 to 15 % by volume of a dispersant.

removing the binder by pyrolysis at from 300 to 600°C and subsequent presintering at from 600 to 1400°C and, if desired, applying active components III to the component A) or to the presintered composition by single or multiple steeping, impregnation, spray impregnation, precipitating on, hicoating, washcoating or spray drying, wherein the catalyst support or catalyst after the pyrolytic removal of the binder has a BET specific surface area of from 0.01 to 250 m²/g and a pore size distribution of from 50 to 300,000 nm measured by the mercury pressure porosimetry method.

3. Use of the monomodal or polymodal catalyst supports or catalysts as claimed in claim 1 for preparing chlorine from hydrogen chloride in a non-steady-state Deacon process, for the reaction of ethylbenzene to give styrene in a non-steady-state oxydehydrogenation, for preparing aziridine from ethanolamine, for the reaction of trimethylcyclohexenone to give trimethylphenol, in reductions, hydrogenations, oxidations, dehydrogenations, acid- or base-catalyzed reactions or reactions in a fluidized bed, for removing combustion residues from diesel exhaust gases and for removing NO_x from waste gases, in bioreactors together with bacteria and as biocatalyst supports with immobilized enzymes or microbes.

3. Detailed Explanation of the Invention

The present invention relates to catalyst supports and catalysts having a narrow pore size distribution, a process for their production and their uses.

US-A-5,191,144 discloses zeolites having a very uniform pore size from 0.2 to 1 nm which can be varied in the micropore range (< 2 nm), produced by hydrothermal synthesis. Owing to the low pore size, the size of molecules which can be reacted is restricted. Since an SiO_2 binder is used in zeolites, these zeolites are stable only to 700°C and not chemical-resistant above 400°C , and their mechanical stability is poor. In addition, the zeolites have very acid surfaces, which limits their use to acid-catalyzed reactions.

Chem. Ind., 10 (1993) 48-49 discloses a process for producing catalyst supports in the mesopore range (from 2 to 50 nm) from pyrogenic oxides (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2) by reacting the halides in an oxyhydrogen flame. The pore sizes of the supports are from 10 to 70 nm, with no pores being formed in the range less than 8nm. However, the pore distributions are broad.

Chem. Ing. Tech., 56 (1984) 455-463 discloses melamine as macropore former. However, pyrolysis leads to crack formation.

US-A-3,755,204 discloses porous ceramic bodies produced by shaping a mixture of ceramic powder, a polyolefin (polyethylene copolymer) and a plasticizer (mineral oil, diethylene glycol, polyvinyl alcohol, polyvinylpyrrolid-

done), pyrolysis and sintering. The cracks occurring in the ceramic body during pyrolysis can be avoided by extraction of the plasticizer with aqueous surfactant solutions (DE-A-24 59 475). These are ceramic honeycomb bodies in which the open pores are introduced as channel structures by the thermoplastic shaping.

DE-A-24 59 475 discloses a process for producing shaped porous metal structures in which a mixture of metal powder, polyolefin and a plasticizer is compounded and the plasticizer is leached from the mixture using a solvent prior to pyrolysis.

DE-A-41 20 687 discloses porous sintered parts of metal or ceramic, produced using a polyolefin, a plasticizer and an additive which is not miscible with the binder system. The additive is a vinylaromatic copolymer based on polystyrene which is introduced at a particle size of from 20 to 250 μm as a spacer between the metal or ceramic particles. Variation of the additive particle size enables different but unspecified pore sizes to be produced. The pore size distribution is bimodal and broad, since the pores are formed, on the one hand, by the particle size distribution of the additive and on the other hand by the interstitial spaces between the metal or ceramic particles.

EP-A-446 708 discloses the production of dense metallic shaped parts and EP-A-444 475 discloses the production of dense ceramic shaped bodies via the shaping of thermoplastic compositions.

EP-A-413 231 discloses a process for producing dense inorganic sintered shaped parts, in which green bodies of sinterable powders and polyoxymethylene or a copolymer containing a predominant proportion of oxymethylene units as binder are shaped by extrusion or injection molding. The binder is removed quickly, without cracking and without distortion from these green

parts by treatment with a gaseous acid or boron trifluoride. The binder-free porous parts have a very low mechanical stability and are sintered to full density. This route is used to produce dense, ceramic or metallic structural materials or functional materials having a complicated shape, which are not suitable as catalyst supports or catalysts.

Sinterable organic polymers such as Teflon (EP-A-513 500), polyimide or unplasticizable polymers (EP-A-517 025) can also be processed into dense components using this production method.

It is known from DE-A-41 20 687 that it is very difficult to reproducibly produce mechanically stable parts having a constant pore distribution from very fine metal or ceramic powders (particle size about 1 μm) using the known processes.

It is an object of the invention to provide a solution to the abovementioned drawbacks.

We have found that this object is achieved by novel and improved monomodal or polymodal catalyst supports or catalysts having a BET specific surface area of from 0.01 to 250 m^2/g and a monomodal or polymodal pore size distribution having a mean pore diameter of from 50 to 300,000 nm measured by the mercury pressure porosimetry method, wherein

- a) from 10 to 95 % of the pore volume is at from 0.2 to 100 times the mean pore diameter and/or
- b) from 10 to 80 % of the pore volume is at from 0.8 to 100 times the mean pore diameter and/or

- c) from 50 to 95 % of the pore volume is at from 0.2 to 1 times the mean pore diameter and/or
- d) from 50 to 80 % of the pore volume is at from 0.8 to 1 times the mean pore diameter and
- e) the width at half height of the pore size distribution is less than 0.6 times the mean pore diameter, and also

a process for their production by shaping a mixture of

A) from 15 to 70 % by volume of

I) an inorganic powder selected from the group of oxides, nitrides, carbides, silicates, aluminosilicates of the elements beryllium, magnesium, calcium, strontium, barium, boron, aluminum, gallium, indium, thallium, silicon, germanium, tin, lead, antimony, selenium, tellurium, polonium, astatine, iron, cobalt, nickel, ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium, platinum, copper, silver, gold, zinc, cadmium, mercury, scandium, yttrium, lanthanum, actinium, titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium, tantalum, chromium, molybdenum, tungsten, manganese, technetium, rhenium, cerium, praseodymium or mixtures thereof and/or

II) a metallic powder selected from among metals and alloys of the elements boron, aluminum, gallium, indium, thallium, silicon, germanium, tin, lead, antimony, selenium, tellurium, polonium, neodymium, samarium, dysprosium, astatine, iron, cobalt, Rancé cobalt, nickel, Rancé nickel, ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium, platinum, copper, silver, gold, zinc, cadmium, mercury, scandium, yttrium,

lanthanum, actinium, titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium, tantalum, chromium, molybdenum, tungsten, manganese, technetium, rhenium, cerium, praseodymium, WC, TiC, TaC, VC or mixtures thereof, WC-cobalt, TiC-cobalt, TaC-cobalt, VC-cobalt or mixtures thereof and also carbon and/or

III) an active component selected from the group of the inorganic acids, the metals selected from among lithium, sodium, potassium, rubidium, cesium, francium, beryllium, magnesium, calcium, strontium, barium, boron, aluminum, gallium, indium, thallium, silicon, germanium, tin, lead, arsenic, antimony, bismuth, selenium, tellurium, polonium, astatine, iron, cobalt, Raney cobalt, nickel, Raney nickel, ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium, platinum, copper, silver, gold, zinc, cadmium, mercury, scandium, yttrium, lanthanum, actinium, titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium, tantalum, chromium, molybdenum, tungsten, manganese, technetium, rhenium, cerium, praseodymium, mixtures thereof, or their borates, carbonates, silicates, nitrates, phosphates, arsenates, antimonates, bismuthates, sulfates, selenates, tellurates, vanadates, molybdates, niobates, chromates, oxides, hydroxides, halides, sulfides, selenides, tellurides, nitrides, phosphides, arsenides, acetates, acetylacetonates, palladates, platinates, cyanides, thiocyanates, manganates, rhenates, osmates, carbides, silicides, borides, their ammonium compounds or their mixtures and/or

IV) an organic powder selected from the group Teflon or polyimide

B) from 30 to 85 % by volume of a polyethylene or polypropylene polymer or of a copolymer of ethylene, propylene, 1-butene or isobutene or of a polystyrene copolymer or of a polymethyl methacrylate copoly-

mer or of a polyethylene oxide copolymer or of an ethylene-vinyl acetate copolymer or of a mixture of

B₁) from 50 to 100 % by weight of a polyoxymethylene homopolymer or copolymer and

B₂) from 0 to 50 % by weight of a polymer homogeneously dissolved in B₁) or dispersed in B₁) at a mean particle size of less than 1 μm and

C) from 0 to 15 % by volume of a dispersant,

removing the binder by pyrolysis at from 400 to 600°C and subsequent presintering at from 600 to 1400°C and, if desired, applying active components III) to the component A) or to the presintered composition by single or multiple steeping, impregnation, spray impregnation, precipitating on, hicoating, washcoating or spray drying, wherein the catalyst support or catalyst after the pyrolytic removal of the binder has a BET specific surface area of from 0.01 to 250 m^2/g and a pore size distribution of from 50 to 300,000 nm measured by the mercury pressure porosimetry method, and also their use for preparing chlorine from hydrogen chloride in a non-steady-state Deacon process, for the reaction of ethylbenzene to give styrene in a non-steady-state oxydehydrogenation, for preparing aziridine from ethanolamine, for the reaction of trimethylcyclohexenone to give trimethylphenol, in reductions, hydrogenations, oxidations, dehydrogenations, acid- or base-catalyzed reactions or reactions in a fluidized bed, for removing combustion residues from diesel exhaust gases and for removing NO_x from waste gases, in bioreactors together with bacteria and as biocatalyst supports with immobilized enzymes or microbes.

The catalyst supports or catalysts of the present invention are preferably not zeolitic and have a BET specific surface area of from 0.01 to 250 m^2/g , preferably from 0.1 to 200 m^2/g , particularly preferably from 0.5 to 120 m^2/g , and a monomodal or a polymodal, ie. a bimodal, trimodal, tetramodal or higher-modal, preferably a bimodal, trimodal or tetramodal, particularly preferably a bimodal or trimodal, pore size distribution having a mean pore diameter of from 50 to 300,000 nm, preferably from 100 to 50,000 nm, particularly preferably from 150 to 25,000 nm, measured by the mercury pressure porosimetry method and

- a) from 10 to 95 %, preferably from 30 to 95 %, particularly preferably from 50 to 95 %, of the pore volume is at from 0.2 to 100 times the mean pore diameter and/or
- b) from 10 to 80 %, preferably from 30 to 80 %, particularly preferably from 50 to 80 %, of the pore volume is at from 0.8 to 100 times the mean pore diameter and/or
- c) from 50 to 95 %, preferably from 70 to 95 %, particularly preferably from 80 to 95 %, of the pore volume is at from 0.2 to 1 times the mean pore diameter and/or
- d) from 50 to 80 %, preferably from 60 to 80 %, particularly preferably from 65 to 80 %, of the pore volume is at from 0.8 to 1 times the mean pore diameter and
- e) the width at half height of the pore size distribution is less than 0.6 times, ie. from 0.001 to 0.59 times, preferably from 0.005 to 0.4 times, particularly preferably from 0.1 to 0.35 times, the mean pore diameter.

Among the catalyst supports or catalysts of the present invention, preference is given to those in which the conditions a) and b) or a) and c) or a) and d) or b) and c) or b) and d) or c) and d) are simultaneously met, particular preference is given to those in which the conditions a), b) and c) or a), b) and d) or a), c) and d) or a), c) and d) or b), c) and d) are simultaneously met, particularly preferably those catalyst supports or catalysts in which all four conditions a), b), c) and d) are simultaneously met.

The catalyst supports or catalysts of the invention can be produced as follows:

In a mixing apparatus, preferably provided with heating, for example a kneader, an extruder or a shearing roller extruder, the component A), the inorganic, metallic, organic powders and/or the active components and then the dispersant of component C) or first component C) and then component A) or the components A) and C) together can be added to the polymer of component B) in the molten state at from 80 to 250°C, preferably from 100 to 220°C, particularly preferably from 120 to 200°C. The intimately (intensively) mixed compositions can be shaped, for example, by granulating, pressing, rolling, continuous casting, extrusion or injection molding, in particular by injection molding at from 120 to 250°C, preferably from 140 to 220°C, particularly preferably from 150 to 200°C, and pressures of from 500 to 2000 bar, preferably from 600 to 1800 bar, particularly preferably from 700 to 1600 bar. Here, in a shaping step at injection molding tool temperatures of from 40 to 160°C, preferably from 60 to 150°C, particularly preferably from 80 to 140°C, it is possible to produce catalyst supports or catalysts of any desired shape as a bed of individual parts or as monolith in the form of for example Raschig rings, saddles, star rings, perforated and/or ribbed geometric bodies such as rings, spheres, cuboids, cubes,

cones, pyramids, prisms, octahedra, cylinders, truncated pyramids and truncated cones, generally without further shaping.

Wagon wheel profiles, honeycomb profiles and window frame profiles can be extruded to form monoliths at from 120 to 280°C, particularly preferably at from 180 to 200°C.

The green bodies obtained after the shaping procedure can be treated by pyrolysis at from 300 to 600°C, preferably from 350 to 600°C, particularly preferably from 400 to 600°C, and be converted by subsequent presintering, generally at from 600 to 1400°C, preferably from 600 to 1100°C, particularly preferably at from 600 to 800°C, under oxidizing conditions (air), inert gas (N_2 , Ar, He) or reducing conditions (N_2/H_2 , Ar/ H_2) into the catalyst supports or catalysts having their final strength and pore distribution. The presintering process generally considerably increases the stability and the hardness of the porous shaped bodies. The cutting hardness of the specimens presintered at 800°C is generally from 1 to 8 kg (800°C), preferably from 1.5 to 7 kg (800°C), particularly preferably from 2 to 6 kg (800°C). In the case of specimens pre-sintered at 1100°C, cutting hardnesses of up to 20 kg are achieved. The water absorption is generally in the range from 0.05 to 5 ml/g, preferably from 0.1 to 3 ml/g, particularly preferably from 0.1 to 1 ml/g, so that more active component can be applied to a catalyst support of the present invention, generally without significant impairment of the hardness. By means of the calculated active component uptake, the catalysts can readily be recycled after use by reimpregnation with the active components. Besides strictly monomodal pore size distributions, it is also possible to produce polymodal (bimodal, trimodal, tetramodal and higher-modal) pore size distributions in this way. This process enables catalyst supports and catalysts having a high strength and a high thermal or chemical stability to be produced. Conceivable geometries of the shaped

bodies are all shapes which can be produced by granulation, rolling, pressing, extrusion or injection molding. The shaped bodies can be used in catalytic reactions as loose material or in the form of monoliths.

The BET specific surface areas of the catalyst supports and catalysts of the present invention are generally from 0.01 to 250 m²/g, preferably from 0.1 to 150 m²/g, particularly preferably from 1 to 100 m²/g, in particular from 2 to 8 m²/g (800°C).

The mean pore size is generally determined by the particle size of component A), the inorganic, metallic, organic powders and/or the active components, only by means of the interstitial spaces between the powder particles used. The mean pore size and the pore size distribution therefore depend on the mean particle size and the particle size distribution of the powder used. Commercially available metal or ceramic powders enable mechanically stable, crack-free, monomodal or polymodal porous materials, such as the catalyst supports or catalysts of the present invention, to be produced in this way. The narrow pore size distribution can thus be set in the mesopore or macropore range depending on requirements and generally leads to a highly monodisperse pore distribution.

In case a polymodal catalyst support or catalyst are to be obtained, a powder having a polymodal particle size distribution or having internal porosity is used.

The mean particle size of the powder of component A) used according to the invention can generally be a nanocrystalline powder of from 5 nm to 500,000 nm, preferably from 300 nm to 100,000 nm, particularly preferably from 500 nm to 50,000 nm, with the particle size of 80 %, preferably 90 %, particularly preferably 95 %, of the particles deviating by from 0, to 30

%, preferably from 0 to 20 %, particularly preferably from 0 to 10 %, from the mean particle size.

Suitable components A) are:

- I) an inorganic powder selected from the group of oxides, nitrides, carbides, silicates, aluminosilicates of the elements beryllium, magnesium, calcium, strontium, barium, boron, aluminum, gallium, indium, thallium, silicon, germanium, tin, lead, antimony, selenium, tellurium, polonium, astatine, iron, cobalt, nickel, ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium, platinum, copper, silver, gold, zinc, cadmium, mercury, scandium, yttrium, lanthanum, actinium, titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium, tantalum, chromium, molybdenum, tungsten, manganese, technetium, rhenium, cerium, praseodymium or their mixtures, preferably oxides, nitrides, carbides, silicates of the elements magnesium, calcium, strontium, barium, boron, aluminum, silicon, tin, lead, antimony, iron, cobalt, nickel, ruthenium, rhodium, palladium, platinum, copper, silver, gold, zinc, yttrium, lanthanum, titanium, zirconium, vanadium, niobium, tantalum, chromium, molybdenum, tungsten, manganese, cerium or their mixtures, particularly preferably oxides, nitrides, carbides of the elements magnesium, calcium, strontium, barium, boron, aluminum, silicon, tin, antimony, iron, cobalt, nickel, copper, yttrium, titanium, zirconium, vanadium, niobium, tantalum, chromium, molybdenum, tungsten, manganese or mixtures thereof,
- II) a metallic powder selected from among metals and alloys of the elements boron, aluminum, gallium, indium, thallium, silicon, germanium, tin, lead, antimony, selenium, tellurium, polonium, neodymium, samarium, dysprosium, astatine, iron, cobalt, Raney cobalt, nickel, Raney nickel, ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium, platinum,

copper, silver, gold, zinc, cadmium, mercury, scandium, yttrium, lanthanum, actinium, titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium, tantalum, chromium, molybdenum, tungsten, manganese, technetium, rhenium, cerium, praseodymium, WC, TiC, TaC, VC or mixtures thereof, WC-cobalt, TiC-cobalt, TaC-cobalt, VC-cobalt or mixtures thereof and also carbon, preferably metals and alloys of the elements boron, aluminum, silicon, tin, lead, antimony, selenium, neodymium, samarium, dysprosium, iron, cobalt, Raney cobalt, nickel, Raney nickel, palladium, platinum, copper, silver, gold, zinc, yttrium, lanthanum, titanium, zirconium, vanadium, niobium, tantalum, chromium, molybdenum, tungsten, manganese, cerium, WC, TiC, TaC, VC or mixtures thereof, WC-cobalt, TiC-cobalt, TaC-cobalt, VC-cobalt or mixtures thereof and also carbon, particularly preferably metals and alloys of the elements boron, aluminum, silicon, tin, neodymium, samarium, dysprosium, iron, cobalt, Raney cobalt, nickel, Raney nickel, copper, zinc, yttrium, titanium, zirconium, vanadium, niobium, tantalum, chromium, molybdenum, tungsten, manganese, WC, TiC, TaC, VC or mixtures thereof, WC-cobalt, TiC-cobalt, TaC-cobalt, VC-cobalt or mixtures thereof,

- III) an active component selected from the group of the inorganic acids, in particular H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 and heteropolyacids, the metals selected from among lithium, sodium, potassium, rubidium, cesium, francium, beryllium, magnesium, calcium, strontium, barium, boron, aluminum, gallium, indium, thallium, silicon, germanium, tin, lead, arsenic, antimony, bismuth, selenium, tellurium, polonium, astatine, iron, cobalt, Raney cobalt, nickel, Raney nickel, ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium, platinum, copper, silver, gold, zinc, cadmium, mercury, scandium, yttrium, lanthanum, actinium, titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium, tantalum, chromium, molybdenum, tungsten,

manganese, technetium, rhenium, cerium, praseodymium, their mixtures or their borates, carbonates, silicates, nitrates, phosphates, arsenates, antimonates, bismuthates, sulfates, selenates, tellurates, vanadates, molybdates, niobates, chromates, oxides, hydroxides, halides, sulfides, selenides, tellurides, nitrides, phosphides, arsenides, acetates, acetylacetonates, palladates, platينات, cyanides, thiocyanates, manganates, rhenates, osmates, carbides, silicides, borides, their ammonium compounds or their mixtures, preferably metals selected from among lithium, sodium, potassium, cesium, magnesium, calcium, strontium, barium, boron, aluminum, silicon, tin, lead, arsenic, antimony, bismuth, selenium, tellurium, polonium, iron, cobalt, Raney cobalt, nickel, Raney nickel, ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium, platinum, copper, silver, gold, zinc, yttrium, lanthanum, titanium, zirconium, vanadium, niobium, tantalum, chromium, molybdenum, tungsten, manganese, rhenium, cerium, their mixtures or their borates, carbonates, silicates, nitrates, phosphates, arsenates, antimonates, bismuthates, sulfates, selenates, vanadates, molybdates, niobates, chromates, oxides, hydroxides, halides, sulfides, selenides, tellurides, nitrides, phosphides, arsenides, acetates, acetylacetonates, palladates, platينات, manganates, carbides, silicides, borides, their ammonium compounds or their mixtures, particularly preferably metals selected from among lithium, sodium, potassium, cesium, magnesium, calcium, strontium, barium, aluminum, silicon, tin, lead, arsenic, antimony, bismuth, iron, cobalt, nickel, ruthenium, rhodium, palladium, platinum, copper, silver, zinc, titanium, zirconium, vanadium, niobium, tantalum, chromium, molybdenum, tungsten, manganese, cerium, their mixtures or their carbonates, silicates, nitrates, phosphates, arsenates, antimonates, bismuthates, sulfates, vanadates, molybdates, niobates, chromates, oxides, hydroxides, halides, sulfides, nitrides, carbides, their ammonium compounds or their mixtures.

Preferably, as metals one selected from the group of aluminium, iron, cobalt, nickel, palladium, platinum, copper, silver, molybdenum, zinc, titanium, zirconium, tungsten, niobium, chromium and carbon, as inorganic powder one selected from the group of Al_2O_3 , MgO , SiO_2 , TiO_2 , Y_2O_3 , ZrO_2 , ZnO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , CoO , Co_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO , B_2O_3 , Ce_2O_3 , CeO_2 , Pr_2O_3 , B_4C , SiC , WC , TiC , TaC , Si_3N_4 , AlN , BN , TiN and ZrN , or a mixture of two or more thereof, more preferably, as metals one selected from the group of iron, cobalt, nickel, chromium, molybdenum and titanium, as inorganic powder one selected from the group of SiC , Si_3N_4 , BN , B_4C , WC , TiC , TiN , ZrN and AlN , or a mixture of two or more thereof, and in particular as inorganic powder SiC , Si_3N_4 or a mixture thereof are used.

If unsupported catalysts are to be produced, the component A) consists only of active components III) and, if desired, IV), an organic powder selected from the group Teflon or polyimide.

Suitable components B) are:

Polyethylene or polypropylene polymers or copolymers of ethylene, propylene, 1-butene or isobutene or polystyrene copolymers or polymethyl methacrylate copolymers or polyethylene oxide copolymers or ethylene-vinyl acetate copolymers or mixtures of

B₁) from 50 to 100 % by weight, preferably from 70 to 90 % by weight, particularly preferably from 80 to 88 % by weight, of a polyoxymethylene homopolymer or copolymer as is known from EP-A-444 475 and

B₂) from 0 to 50 % by weight, preferably from 10 to 30 % by weight, particularly preferably from 12 to 25 % by weight, of a

polymer homogeneously dissolved in B1) or dispersed in B1) at a mean particle size of less than 1 μm , preferably poly-1,3-dioxolane, poly-1,3-dioxane, poly-1,3-dioxepane, particularly preferably poly-1,3-dioxepane.

The organic binder can also comprise mixtures of one or more thermoplastic resins such as polyacetal, polyethylene, polypropylene, polystyrene, polymethyl methacrylate and one or more plasticizers such as polyethylene glycol, polypropylene glycol, polybutanediol formal, phthalic esters, ethylene-vinyl acetate copolymers and montan ester waxes.

Suitable polyacetal binders are, for example, polyoxymethylene which advantageously has a molecular weight of from 10,000 to 500,000. Apart from homopolymers of formaldehyde or trioxane, other suitable binders are copolymers of trioxane with, for example, cyclic ethers such as ethylene oxide and 1,3-dioxolane or formals such as 1,3-dioxepane, 1,3-dioxane, or mixtures thereof, or homopolymeric poly-1,3-dioxolane, poly-1,3-dioxane, or poly-1,3-dioxepane, with the amounts of the copolymers generally being from 10 to 30 % by weight of the polymers.

In addition, they can contain auxiliaries such as thermoplastic binders such as polyethylene, polymethyl methacrylate or polyethylene oxide and dispersants or lubricants such as polyethylene glycol, stearic acid, fatty alcohols, polyvinylpyrrolidone or polyvinyl alcohol. The amount of auxiliaries is generally from 0.1 to 12 % by weight of the total mass.

Suitable components C) are dispersants as are known from EP-A-444 475, for example organic carboxylic acids, amines, amides or maleimides, stearic acid, polyvinylpyrrolidone, polyvinyl alcohol, polyethylene glycol, polypropylene glycol, polyethylene oxide and montan waxes, preferably organic

carboxylic acids, amines, amides or maleimides, polyethylene glycol and polyethylene oxide, particularly preferably organic carboxylic acids, amines, maleimides, polyethylene glycol and polyethylene oxide.

The mixtures used for producing (mixing together) the catalyst supports or catalysts of the present invention generally comprise or consist of from 15 to 70 % by weight, preferably from 30 to 70 % by weight, particularly preferably from 50 to 65 % by weight, of component A), from 30 to 85 % by weight, preferably from 30 to 70 % by weight, particularly preferably from 35 to 50 % by weight, of component B) and from 0 to 15 % by weight, preferably from 1 to 12 % by weight, particularly preferably from 2 to 8 % by weight, of component C).

Suitable support materials are ceramic, metallic or organic powders of A I, II and IV.

In the case of the unsupported catalyst, the active components can be used directly as powder or in the case of supported catalysts they can be applied to the inorganic powder I), the metallic powder II), the organic powder IV) or mixtures thereof, or subsequently to the support material, or can be compounded together with the support material.

Furthermore, inorganic or organic fibers or whiskers of, for example, Al_2O_3 , SiO_2 , SiC , Si_3N_4 , C or mixtures thereof can be added to the compositions.

In the preparative process of the present invention, the components A) are generally deagglomerated with the aid of a dispersant C) and the thus uniformly sized starting powder particles are incorporated at a comparatively high component A) content into an organic binder [component B)]. The

organic binder fills the generally almost uniformly sized and regularly arranged interstitial spaces between the powder particles. The macropores in the range around 100 μm present in the starting powder of the component A) as a result of agglomerate formation are generally eliminated by the deagglomeration. Removal of the organic binder and the organic dispersant leaves, when powders having a narrow monomodal particle size distribution are used, very uniformly sized pores between the powder particles. In general, the mean pore diameter is 25 % of the mean particle diameter of the powder used (see table [unit: dm/kg]). When using powders having a polymodal particle size distribution or when using porous powders, polymodal (bimodal, trimodal, tetramodal or higher-modal) pore distributions can also be produced, with the pore size being determined by the interstitial spaces between the powder particles and by the internal porosity of the powder particles.

The catalysts of the present invention can be heterogeneous supported catalysts or unsupported catalysts. Unsupported catalysts consist of catalytically active material. Supported catalysts can be produced by coating inert porous ceramic or metallic catalyst supports with catalytically active components or precursors of catalytically active components by steeping, impregnation, spray impregnation, spray drying, precipitating on, hicoating, washcoating.

Thus, the invention also relates to a monomodal or polymodal catalyst support or catalyst, obtainable by shaping a mixture of

A) from 15 to 70 % by volume of

I) an inorganic powder selected from the group of oxides, nitrides, carbides, silicates, aluminosilicates of the elements berylli-

um, magnesium, calcium, strontium, barium, boron, aluminum, gallium, indium, thallium, silicon, germanium, tin, lead, antimony, selenium, tellurium, polonium, astatine, iron, cobalt, nickel, ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium, platinum, copper, silver, gold, zinc, cadmium, mercury, scandium, yttrium, lanthanum, actinium, titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium, tantalum, chromium, molybdenum, tungsten, manganese, technetium, rhenium, cerium, praseodymium or mixtures thereof and/or

II) a metallic powder selected from among metals and alloys of the elements boron, aluminum, gallium, indium, thallium, silicon, germanium, tin, lead, antimony, selenium, tellurium, polonium, neodymium, samarium, dysprosium, astatine, iron, cobalt, Raney cobalt, nickel, Raney nickel, ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium, platinum, copper, silver, gold, zinc, cadmium, mercury, scandium, yttrium, lanthanum, actinium, titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium, tantalum, chromium, molybdenum, tungsten, manganese, technetium, rhenium, cerium, praseodymium, WC, TiC, TaC, VC or mixtures thereof, WC-cobalt, TiC-cobalt, TaC-cobalt, VC-cobalt or mixtures thereof and also carbon and/or

III) an active component selected from the group of the inorganic acids, the metals selected from among lithium, sodium, potassium, rubidium, cesium, francium, beryllium, magnesium, calcium, strontium, barium, boron, aluminum, gallium, indium, thallium, silicon, germanium, tin, lead, arsenic, antimony, bismuth, selenium, tellurium, polonium, astatine, iron, cobalt, Raney cobalt, nickel, Raney nickel, ruthenium, rhodium,

palladium, osmium, iridium, platinum, copper, silver, gold, zinc, cadmium, mercury, scandium, yttrium, lanthanum, actinium, titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium, tantalum, chromium, molybdenum, tungsten, manganese, technetium, rhenium, cerium, praseodymium, mixtures thereof, or their borates, carbonates, silicates, nitrates, phosphates, arsenates, antimonates, bismuthates, sulfates, selenates, tellurates, vanadates, molybdates, niobates, chromates, oxides, hydroxides, halides, sulfides, selenides, tellurides, nitrides, phosphides, arsenides, acetates, acetylacetonates, palladates, platينات, cyanides, thiocyanates, manganates, rhenates, osmates, carbides, silicides, borides, their ammonium compounds or their mixtures and/or

IV) an organic powder selected from the group Teflon or polyimide

B) from 30 to 85 % by volume of a polyethylene or polypropylene polymer or of a copolymer of ethylene, propylene, 1-butene or isobutene or of a polystyrene copolymer or of a polymethyl methacrylate copolymer or of a polyethylene oxide copolymer or of an ethylene-vinyl acetate copolymer or of a mixture of

B₁) from 50 to 100 % by weight of a polycyclohexylene homopolymer or copolymer and

B₂) from 0 to 50 % by weight of a polymer homogeneously dissolved in B₁) or dispersed in B₁) at a mean particle size of less than 1 μm and

C) from 0 to 15 % by volume of a dispersant,

removing the binder by pyrolysis at from 300 to 600°C and subsequent presintering at from 600 to 1400°C and, if desired, applying active components III to the component A) or to the presintered composition by single or multiple steeping, impregnation, spray impregnation, precipitating on, hicoating, washcoating or spray drying, wherein the catalyst support or catalyst after the pyrolytic removal of the binder has a BET specific surface area of from 0.01 to 250 m²/g and a pore size distribution of from 50 to 300,000 nm measured by the mercury pressure porosimetry method.

The catalyst supports or catalysts of the present invention are, in general, suitable for use in:

reductions (hydrogenations), for example:

hydrogenation of alkynes, for example the selective hydrogenation of acetylene in C₂, C₃, C₄ mixtures, the selective hydrogenation of vinylacetylenes in C₄ fractions and the hydrogenation of butynediol to give butenediol or butanediol, the hydrogenation of alkenes, for example the hydrogenation of unsaturated compounds in the oxo process, aminative hydrogenation, hydrogenation of aromatics, diolefin hydrogenation such as the hydrogenation of diolefins in pyrolysis gasoline, fat hydrogenation, hydrogenative desulfurization such as the hydrogenation of inorganic sulfur compounds, eg. COS, CS₂, SO₂ and S_x, to give hydrogen sulfide, hydrogenative refining of aromatics or paraffins, the hydrogenation of organic chlorine compounds, the hydrogenation of aldehydes, carboxylic acids, carboxylic esters, ketones, nitriles, nitro compounds, oximes and oxo products, for example the reduction of nitrobenzene to give aniline, the hydrogenation of carbonyl groups and aromatics, eg. for producing white oil, the hydrogenation of trimethylquinone to give trimethylhydroquinone, the hydrogenation of adiponitrile

to give hexamethylenediamine, acrylonitrile, NH_3 and the hydrogenation of adipic acid to give hexanediol, the hydrogenation of cyclohexyl hydroperoxide to give cyclohexanol, the hydrogenation of citral to give citronellal, the preparation of linal from dehydrolinal, the removal of NO_x from waste gases by reduction with ammonia or alkanes and the preparation of alkanes, olefins, alcohols, aldehydes and/or carboxylic acids from synthesis gas, the hydrogenation of adiponitrile to give aminocapronitrile, the aminative hydrogenation of adipic acid to give aminocapronitrile;

oxidations (dehydrogenations), for example:

oxidations of alkanes such as the dehydrogenation of ethylbenzene to give styrene or of dimethylcyclohexylamine to give 2,6-dimethylaniline, of alkenes, of alcohols, for example the dehydrogenation of cyclohexanol to give cyclohexanone and the preparation of ethylhexanoic acid and ethylhexanal from ethylhexenol, ammonoxidation such as the preparation of hydrogen cyanide from methane or of o-xylene to give phthalodinitrile, of aromatics, epoxidation, oxidative halogenation, oxidative coupling, oxidation of hydrogen sulfide-containing gases to sulfur by the Claus process, the preparation of vinyl chloride by the oxychlorination process (Stauffer process), the oxidation of hydrogen sulfide and/or organic sulfur compounds to sulfur dioxide, the preparation of sulfuric acid by the contact process from SO_2 -containing gases, the preparation of phthalic anhydride from o-xylene and air, the catalytic combustion of hydrocarbons, solvents or CO-contaminated waste gas, the preparation of ethylene dichloride by oxychlorination of ethylene, the oxidation of propene to give acrylic acid, the preparation of methacrylic acid from methacrolein, the preparation of methacrylic acid from isobutyric acid, the dehydrogenation of DMCHA to give xyldine and the dehydrogenation of trimethylcyclohexenone to give trimethylphenol, the

oxidation of ethylene to ethylene oxide, the oxidation of butadiene to furan, the oxidation of propene to acrolein, the oxidation of acrolein to acrylic acid, the oxidation of methacrolein to methacrylic acid;

- acid- or base-catalyzed reactions, for example:

alkoxylations, eg. of ethylene oxide or propylene oxide, dealkoxylations, eg. of N-vinylformamide from α -methoxyethylformamide, alkylations, acylations, hydrations, dehydrations, eg. of aziridine from ethanolamine or of hydrocyanic acid from formamide, aminations, aldol reactions, oligomerizations, polymerizations, polymer-analogous reactions, cyclizations, isomerizations, esterifications, cracking of gaseous hydrocarbons, eg. of natural gas using steam and possibly CO_2 , the oxidation of propene to acrolein, elimination reactions such as N-formylalanine nitrile to give N-vinylformamide, additions such as methanol or propyne to α -methoxy groups.

Also suitable are macroporous supports having a pore size from 100 to 10,000 nm for removing combustion residues (soot) from diesel exhausts and for bioreactors in combination with the use of bacteria (from 1 to 2 μm).

The catalyst supports or catalysts produced by the process of the present invention have comparatively high mechanical strengths and are therefore particularly suitable for fluidized bed reactions.

Fluidized bed reactions can be used, for example, for the rearrangement of cyclohexanoneoxime to give ϵ -caprolactam, the ammonoxidations of, for example, toluene to give benzonitrile or of propene to give acrylonitrile, the preparation of maleic anhydride from butene or the preparation of aniline from nitrobenzene.

Thus, the present invention also relates to a method of preparing chlorine from hydrogen chloride in a non-steady-state Deacon process by using the monomodal or polymodal catalyst support or catalyst, a method of reacting ethyl benzene to give styrene in a non-steady-state oxydehydrogenation by using the monomodal or polymodal catalyst support or catalyst, a method of preparing aziridine from ethanol amine by using the monomodal or polymodal catalyst support or catalyst, a method of reaction trimethyl cyclohexenone to give trimethylphenol by using the monomodal or polymodal catalyst support or catalyst, a method of reduction by using the monomodal or polymodal catalyst support or catalyst, a method of hydrogenating by using the monomodal or polymodal catalyst support or catalyst, a method of oxidizing by using the monomodal or polymodal catalyst support or catalyst, a method of dehydrogenating by using the monomodal or polymodal catalyst support or catalyst, a method of carrying out acid- or base-catalyzed reactions by using the monomodal or polymodal catalyst support or catalyst, a method of carrying out fluidized bed by using the monomodal or polymodal catalyst support or catalyst, a method of removing combustion residues from diesel exhaust gases by using the monomodal or polymodal catalyst support or catalyst, a method of removing NO_x from waste gases by using the monomodal or polymodal catalyst support or catalyst, a method of carrying out reactions in bioreactors in the presence of bacteria by using the monomodal or polymodal catalyst support or catalyst, and a method of carrying out reactions in the presence of a biocatalyst by using the monomodal or polymodal catalyst support as a catalyst support with immobilized enzymes or microbes.

The invention also relates to

a method of preparing chlorine from hydrogen chloride in a non-steady-state Deacon process by using the monomodal or polymodal catalyst support or catalyst.

a method of reacting ethyl benzene to give styrene in a non-steady-state oxy dehydrogenation by using the monomodal or polymodal catalyst support or catalyst,

a method of preparing aziridine from ethanol amine by using the monomodal or polymodal catalyst support or catalyst,

a method of reacting trimethyl cyclobenzenon to give trimethylphenol by using the monomodal or polymodal catalyst support or catalyst,

a method of reducing by using the monomodal or polymodal catalyst support or catalyst,

a method of hydrogenating by using the monomodal or polymodal catalyst support or catalyst,

a method of oxidizing by using the monomodal or polymodal catalyst support or catalyst,

a method of dehydrogenating by using the monomodal or polymodal catalyst support or catalyst,

a method of carrying out acid- or base-catalyzed reactions by using the monomodal or polymodal catalyst support or catalyst,

a method of carrying out fluidized bed reactions by using the monomodal or polymodal catalyst support or catalyst,

a method of removing combustion residues from diesel exhaust gases by using the monomodal or polymodal catalyst support or catalyst,

a method of removing NO_x from waste gases by using the monomodal or polymodal catalyst support or catalyst,

a method of carrying out reactions in bioreactors in the presence of bacteria by using the monomodal or polymodal catalyst support or catalyst,

a method of carrying out reactions in the presence of a biocatalyst by using the monomodal or polymodal catalyst support as a catalyst support with immobilized enzymes or microbes.

In the above, the catalyst support or catalyst referred to is the catalyst support or catalyst of the present invention.

EXAMPLES

Example 1

The ceramic powder 1 from Table I was kneaded at 180°C with a binder based on polyacetal, comprising a polyoxymethylene copolymer (POM/PBDF) of trioxane and 2.5 % by weight of butanediol formal having an average molecular weight of 150,000, and with 20 % by weight of polybutanediol formal having a molecular weight of 50,000 and 5 % by weight (based on the powder used) of polyethylene glycol having a molecular weight of 800 as auxiliary, extruded at 180°C to give extrudates having a diameter of 4 mm which were pyrolyzed at 600°C for 1 hour under N_2 and then presintered at various temperatures in air in a muffle furnace. The process parameters are shown in Table II, the pore radius distributions and further properties of the extrudates are shown in Tables IIIa and b.

Example 2

The ceramic powder 2 from Table I was compounded at 220°C in a double-sigma kneader with addition of polyethylene having a molecular weight of 150,000 and a density of 0.95 g/ml and polyethylene oxide having a molecular weight of 400. The feedstock was granulated via a discharge screw. The granules were pyrolyzed at 600°C for 1 hour under N_2 and then presintered in air at 800°C for 2 hours in a muffle furnace.

The process parameters are shown in Table II, the pore radius distributions and further properties of the extrudates are shown in Tables IIIa and b.

Example 3

The ceramic powder 3 from Table I was compounded at 200°C in a double-sigma kneader with addition of polystyrene having a molecular weight of 100,000 and a density of 1.04 g/ml and polyethylene oxide having a molecular weight of 400. The feedstock was granulated via a discharge screw. The granules were pyrolyzed at 500°C for 0.5 hour under N₂ and then presintered at 800°C for 0.5 hour under 50 l/h of air in a rotary tube furnace. The process parameters are shown in Table II, the pore radius distributions and further properties of the extrudates are shown in Tables IIIa and b.

Example 4

The ceramic powder 4 from Table I was compounded at 200°C in a double-sigma kneader with 90 % by weight of Si₃N₄ (HC STARCK, LC12) and 5% by weight of Y₂O₃ (HC STARCK, grade fine) and 5% by weight of Al₂O₃ (ALCOA, CT3000SG) with addition of polymethyl methacrylate having a molecular weight of 150,000 and a density of 1.17 g/ml and polyethylene oxide having a molecular weight of 400. The feedstock was granulated via a discharge screw. The granules were pyrolyzed at 600°C for 1 hour under N₂ and then presintered in air at 600°C for 2 hours in a muffle furnace. The process parameters are shown in Table II, the pore radius distributions and further properties of the extrudates are shown in Tables IIIa and b.

Example 5

The ceramic powder 5 from Table I was kneaded at 180°C with a binder based on polyacetal, comprising a polyoxymethylene copolymer (POM/PBDF) of trioxane and 2.5 % by weight of butanediol formal having an average molecular weight of 150,000, and with 20 % by weight of polybutanediol formal having a molecular weight of 50,000 and 5 % by weight (based on the powder used) of polyethylene glycol having a molecular weight of 800 as auxiliary, extruded at 180°C to give extrudates having a diameter of 4 mm which were pyrolyzed at 600°C under N₂ and then presintered at 800°C for 2 hours in a muffle furnace. The process parameters are shown in Table II, the pore radius distributions and further properties of the extrudates are shown in Tables IIIa and b.

Example 6

The ceramic powder 6 from Table I was kneaded at 180°C with a binder based on polyacetal, comprising a polyoxymethylene copolymer (POM/PBDF) of trioxane and 2.5 % by weight of butanediol formal having an average molecular weight of 150,000, and with 20 % by weight of polybutanediol formal having a molecular weight of 50,000 and 5 % by weight (based on the powder used) of polyethylene glycol having a molecular weight of 800 as auxiliary, extruded at 180°C to give extrudates having a diameter of 4 mm which were first pyrolyzed under nitrogen at 600°C for 1 hour in a muffle furnace and then presintered in air at 1100°C for 2 hours. The process parameters are shown in Table II, the pore radius distributions and further properties of the extrudates are shown in Tables IIIa and b.

Example 7

The ceramic powder 7 from Table I having a bimodal particle size distribution with maxima at 1 μm was kneaded at 180°C with a binder based on polyacetal, comprising a polyoxymethylene copolymer (POM/PBDF) of trioxane and 2.5 % by weight of butanediol formal having an average molecular weight of 150,000, and with 20 % by weight of polybutanediol formal having a molecular weight of 50,000 and 5 % by weight (based on the powder used) of polyethylene glycol having a molecular weight of 800 as auxiliary, extruded at 180°C to give extrudates having a diameter of 4 mm which were pyrolyzed under nitrogen at 600°C for 1 hour in a muffle furnace and then presintered in air at 800°C for 2 hours. The process parameters are shown in Table II, the pore radius distributions and further properties of the extrudates are shown in Tables IIIa and b.

Example 8

The ceramic powder 8 from Table I having a bimodal particle size distribution with maxima at 1 μm was kneaded at 180°C with a binder based on polyacetal, comprising a polyoxymethylene copolymer (POM/PBDF) of trioxane and 2.5 % by weight of butanediol formal having an average molecular weight of 150,000, and with 20 % by weight of polybutanediol formal having a molecular weight of 50,000 and 5 % by weight (based on the powder used) of polyethylene glycol having a molecular weight of 800 as auxiliary. The cooled product was granulated in a cutter mill. The granules were pyrolyzed under nitrogen at 600°C for 1 hour and then presintered in air at 1100°C for 2 hours. The process parameters are shown in Table II, the pore radius distributions and further properties of the extrudates are shown in Tables IIIa and b.

Table I

Ex.	Pow- der	Des- crip- tion	Pow- der com- ent	Am- ount of pow- der	Polya- cetal	P B D F	PE	P M M A	PS	PEG	P E O
No.			vol. %	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
1	Al ₂ O ₃	ALCOA CT3000- SG	56	1000	162	41				50	
2	Al ₂ O ₃	ALCOA CT3000- SG	56	1000			169				20
3	Al ₂ O ₃	ALCOA CT3000- SG	56	1000					185		20
4	90% Si ₃ N ₄	HC STARCK LC12	50	900				334			20
	5% Y ₂ O ₃	HC STARCK grade fine	—	50	—	—	—	—	—	—	—
	5% Al ₂ O ₃	ALCOA CT3000- SG	—	50	—	—	—	—	—	—	—
5	ZrO ₂	TOSOH TZ-3YS	50	1000	127	32				50	
6	Al ₂ O ₃	ALCOA CT3000- SG	56	1000	162	41				50	
7	Al ₂ O ₃	ALCOA tabular	50	1000	219	55				50	
8	Al ₂ O ₃	Norton, FCP13N- LC	49	1000	295	74				50	

Polyacetal = Copolymer of trioxane and 2.5% of butanediol formal, molecular weight 150,000

PBDF = Polybutanediol formal, molecular weight 50,000

PE = Polyethylene, molecular weight 150,000, d=0.95g/ml

PMMA = Polymethyl methacrylate, molecular weight 150,000, d=1.17g/ml, Lucryl G88 UV1 [BASF]

PS = Polystyrene, molecular weight 100,000, d=1.04g/ml, 168N [BASF]

PEG = Polyethylene glycol, molecular weight 800

PEO = Polyethylene oxide, molecular weight 400

Table II

Example No.	Powder	Description	Mean Particle Size [μm]	Sintering Temperature [$^{\circ}\text{C}$]	Sintering Time [h]	Pore Size Distribution Fig. No.
1a	Al_2O_3	ALCOA CT3000SG	0.7	600	2	
1b	Al_2O_3	ALCOA CT3000SG	0.7	800	2	1b
1c	Al_2O_3	ALCOA CT3000SG	0.7	900	2	
1d	Al_2O_3	ALCOA CT3000SG	0.7	1100	2	
2	Al_2O_3	ALCOA CT3000SG	0.7	800	2	2
3	Al_2O_3	ALCOA CT3000SG	0.7	800	0.5	3
4	90% Si_3N_4 5% Y_2O_3 5% Al_2O_3	HC STARCK, LC12 HC STARCK, grade fine ALCOA CT3000SG	0.6 0.5 0.7	600	2	4
5	ZrO_2	TOSOH, TZ-3YS	0.4	800	2	5
6	Al_2O_3	ALCOA CT3000SG	0.7	1100	2	6
7	Al_2O_3	ALCOA, Tubular	1-10	800	2	7
8	SiC	NORTON, FCP13NCL	0.8	1100	2	8
B	Al_2O_3 Al_2O_3	ALCOA, CT3000SG RHONE POULENC, SPH512	0.7	800	2	9

Table IIIa

Ex. No.	d _m [nm]	d _m /PS	d ₁₀ [nm]	d ₁₀ /d _m	d ₅₀ [nm]	d ₅₀ /d _m	d ₈₀ [nm]	d ₉₀ [nm]	d ₉₅ [nm]	d ₉₅ /d _m
1a	163	0.23	1824	11.3	170	1.0	127	76	35	0.2
1b	169	0.24	3436	20.3	175	1.0	130	76	36	0.2
1c	175	0.23	3305	30.3	178	1.0	140	99	65	0.4
1d	173	0.23	7760	44.9	173	1.0	144	100	52	0.3
2	165	0.24	9000	54.5	170	1.0	136	111	75	0.5
3	160	0.23	1250	7.6	165	1.0	127	76	42	0.3
4	131	0.22	149	1.1	135	1.0	85	44	30	0.2
5	150	0.38	11300	75.7	155	1.0	126	87	79	0.2
6	172	0.25	1233	7.2	180	1.0	148	106	69	0.4
7	bimodal pure diameter distribution, maxima at 150 nm and 1.0 μm									
	1000									
	150000									
8	229	0.29	1390	6.1	235	1.0	188	130	87	0.4
B	169	0.24	3436	20.3	175	1.0	130	76	36	0.2
	224		618	2.8	227	1.0	185	165	145	0.6

Table IIB

Ex. No.	WHH [mm]	WHH/dm	TPV [ml/g]	TFA [m ² /g]	CIT [d]	Abrasion [%]	WA [ml/g]	BET [m ² /g]
1a	30	0.2	0.23	8.6				6.4
1b	30	0.2	0.23	8.7	4.9	3.7	0.2	5.6
1c	30	0.2	0.23	6.3				5.2
1d	33	0.2	0.21	8.0				4.3
2	30	0.2	0.22	6.9				
3	33	0.2	0.23	8.9				
4	29	0.2	0.31	17.7			0.38	23.1
5	26	0.2	0.12	5.5	2.4		0.2	3.8
6	25	0.1	0.21	7.2	19.3	0.3	0.2	4.3
7	300 80000	0.5 0.5	0.37	1.6				2.2
8	60	0.3	0.23	6.2				3.8
B	25 135	0.1 0.6	0.23 0.55	8.7 12	4.9	3.7	0.2	5.6

Mercury pressure porosimetry using Autopore II 9230 V3.03 in accordance with DIN 66131

PS: mean particle size

dm: mean pore diameter

TPV: total pore volume (300 - 0.005 μ m)TFA: total pore area (300 - 0.005 μ m)

d10: pore diameter at 10 % of total pore volume

d50: pore diameter at 50 % of total pore volume

d80: pore diameter at 80 % of total pore volume

d90: pore diameter at 90 % of total pore volume

d95: pore diameter at 95 % of total pore volume

WHH: width at half height of the pore size distribution

CIT: curing hardness

WA: water absorption

BET: specific surface area in accordance with DIN 66131

Abrasion: abrasion determination

WHH/dm: width at half height of the pore size distribution/mean pore diameter

Comparative Example A

586 g of Si_3N_4 (HC STARCK, LC12) were kneaded for 35 minutes with 32 g of Y_2O_3 (HC STARCK, grade fine), 32 g of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ALCOA, CT3000SG), 150 g of H_2O and 48 g of HNO_3 and extruded at from 45 to 150°C to give 4 mm extrudates.

The extrudates were calcined in air for 2 hours at 600, 800 and 1100°C. During calcination, the extrudates disintegrated into powder (cutting hardness = 0 kg).

Comparative Example B

The commercial $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst support SPH512 from Rhone Poulenc has, at a comparative BET of 5.4 m^2/g and a total pore volume (TPV) of 0.51 ml/g, a significantly broader pore distribution (see Fig. 9) than the Al_2O_3 catalyst support CT3000SG from ALCOA used according to the present invention and shown in Table IIIa and IIIb, Example No. 1b and Fig. 1b.

Comparative Example C

After conventional kneading and extruding, the ZrO_2 support has a lower hardness.

300 g of ZrO_2 powder (starting material from Example 5) from TOSOH, TZ-3YS, and 9g of extrusion aid were admixed with 31 ml of water, densified in a kneader for 2.5 hours and subsequently shaped in an extruder to give 3 mm solid extrudates. The extrudates were dried for 2 hours at 120°C and subsequently calcined in air for 2 hours at 800°C (same calcination temperature as in Example 5).

The following properties were measured on the solid extrudates:

Example	C	S
Cutting hardness [kg]	0.6	2.4
BET surface area [m ² /g]	5.8	5.8
Water absorption [ml/g]	0.22	0.22
Tamped density [g/ml]	1.455	1.543

Comparative Example D

Lower hardness of a conventional ZrO₂ support even at high calcination temperatures.

100 g of high-surface-area Zr(OH)₄ (BET: 310 m²/g) were admixed with 3 g of extrusion auxiliary and 45 ml of water and densified for 1.5 hours in a kneader. Attempts to shape this ZrO₂ support by extrusion were unsuccessful, since the extrudates disintegrated back into powder on drying (cutting hardness = 0 kg). Therefore, the unextruded kneaded composition was calcined for 2 hours at 500°C. The BET surface area of the powder after calcination at 500°C was 69.8 m²/g. Calcination for 2 hours at 800°C gave a BET surface of 11.2 m²/g.

Example No. 9 (non-steady-state Deacon process)

Catalyst 1

Cu-K-Fe-Na on Si₃N₄ support

Production of Si₃N₄ support

900 g of Si_3N_4 (HC STARCK; LC12) were kneaded at 180°C with 50 g of Y_2O_3 (HC STARCK; grade fine) and 50 g of Al_2O_3 (ALCOA; CT3000SG) together with a binder based on polyacetal, comprising 276 g of polyoxymethylene copolymer (POM/PBDF) of trioxane and 2.5 % by weight of butanediol formal having an average molecular weight of 150,000, and with 69 g of polybutanediol formal having a molecular weight of 50,000 and 50 g of polyethylene glycol having a molecular weight of 800 as auxiliary, granulated and pyrolyzed at 600°C for 2 hours under N_2 in a muffle furnace and pre-sintered at 1000°C for 2 hours. This gave an Si_3N_4 support having a BET surface area of $22.3 \text{ m}^2/\text{g}$ and a water absorption of 0.608 ml/g .

Impregnation of Si_3N_4 support

111.5 g of Si_3N_4 granules were impregnated twice with 67.8 ml each time of a solution of 7.06 g of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 5.58 g of KCl, 5.58 g of NaCl and 9.29 g of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissolved in distilled water (total solution 135.6 ml), dried for 16 hours at 120°C (after each impregnation step) and calcined for 3 hours at 450°C . This gave brown granules having a BET surface area of $9.93 \text{ m}^2/\text{g}$. The tamped density was 0.978 g/ml (0.5 to 1 mm grain size).

Further impregnation with an FeCl_3 -NaCl solution

25 g of the previously impregnated Si_3N_4 support were impregnated once with a solution of 1.39 g of NaCl and 2.21 g of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 15.9 ml of water, dried for 16 hours at 120°C and calcined for 3 hours at 450°C . The tamped density of the catalyst was 0.995 g/ml (0.5 to 1 mm grain size). The catalyst contained 1.8 % by weight of copper and 3 % by weight of iron.

Catalyst 2

Cu-K-Fe-Na on Si_3N_4 supportProduction of the Si_3N_4 support

1000 g of SiC (H.C.STARCK; UF15) were kneaded at 180°C with a binder based on polyacetal, comprising 281 g of polyoxymethylene copolymer (POM/PBDF) of trioxane and 2.5 % by weight of butanediol formal having an average molecular weight of 150,000, and with 70 g of polybutanediol formal having a molecular weight of 50,000 and 50 g of polyethylene glycol having a molecular weight of 800 as auxiliary, melted on a roll mill to a 0.5 mm thick sheet, broken up into platelets and these were pyrolyzed and presintered at 600°C for 2 hours under N_2 in a rotary tube furnace. This gave an SiC support having a BET surface area of 22.3 m^2/g and a water absorption of 0.35 ml/g.

Impregnation of the SiC support

150 g of SiC platelets were impregnated twice with 53 ml each time of a solution of 23.7 g of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 10.38 g of KCl, 42.78 g of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and 9.26 g of NaCl dissolved in distilled water (total solution 106 ml), dried for 16 hours at 120°C (after each impregnation step) and calcined for 3 hours at 450°C.

Further impregnation with an FeCl_3 -NaCl solution

70 g of the previously impregnated SiC platelets were impregnated once with 22 ml of a solution of 3.92 g of NaCl and 18.22 g of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissolved in distilled water (total solution 25 ml), dried for 16 hours at 120°C and calcined for 3 hours at 450°C. This gave reddish brown pla-

telets containing 3.3 % by weight of copper and 7.8 % by weight of iron.

General procedure for the non-steady-state preparation of chlorine

A heated tube reactor having a 20 ml fixed bed of catalyst was charged with a size fraction of 0.5-1 mm. After the loading phase using a dry HCl stream and a subsequent flushing phase using inert gas (N_2 or CO_2), regeneration (dechlorination) was carried out using air or pure oxygen. This cycle was repeated.

The HCl concentration and the chlorine concentration were measured continuously at high time resolution using on-line IR analysis and on-line UV analysis respectively. The integrated amount of chlorine liberated during dechlorination could, for checking purposes, be additionally determined by wet chemical methods (iodometrically).

The results are summarized in Tables 1 and 2.

HCl loading: 250 ml HCl/h/ml catalyst 1; 5 minutes' countercurrent flushing with 60 standard l/h of CO₂; regeneration with 5 standard l/h of pure O₂ at 250ml O₂/h/ml catalyst1; 23 cycles

Reactor temperature [°C]	Loading			Dechlorination				Total space-time yield [g Cl ₂ /t cat·h]
	HCl concentration [vol. %]	Loading time [min]	Loading time [min]	Maximum chlorine concentration [vol. %]	Mean chlorine concentration [vol. %]	Maximum residual HCl concentration [vol. %]	Dechlorination time (to < 10 vol. % Cl ₂) [min]	
425	50	6	39.5	50	32.9	1.2	7.8	44.3
425	65	8	49.5	62	35.5	2	10	51.1
425	73	9.7	47.3	64	36.4	1.6	10	54.4
440	73	10	45	61	35.8	2.8	9.3	52
450	73	11	44.6	65	37.4	2.5	9	53.7
460	73	11.5	44.4	64	38.6	2.5	9	56
460	100	15	25	38	35.3	2.5	9	73.3

Table 2 - Catalyst 2

HCl loading: 250 ml HCl/h/ml catalyst 2; 5 minutes' countercurrent flushing with 60 standard l/h of N₂; regeneration using 5 standard l/h of pure O₂

Reactor temperature [°C]	Loading			Reactor temperature [°C]	Dechlorination			Total space-time yield [kg O ₂ /h cat/h]
	HCl concentration [vol. %]	Loading time [min]	Loading time [min]		Chlorine concentration [vol. %]	Residual HCl concentration [vol. %]	Dechlorination time (to <10 vol. % Cl ₂) [min]	
					maximum	mean	mean	
380	100	15	15	400	26.9	21.9	1.4	47.2
360	100	16	17	380	19.2	17.2	1.2	38.7
390	100	16	17	410	30.7	24.5	1.3	43
390	100	16	13	410	32.8	24.5		36.3
				+ 10 l/h standing under HCl with closed reactor outlet				
400	100	> 10	10	400	24.1	19.4		28
				+ 6 l/h standing under HCl with closed reactor outlet				
380	100	10.5	10	400	28.5	23.5	1.7	44.2
				+ 6 l/h standing under HCl with closed reactor outlet				

Comparative Example E [non-steady-state Deacon process]**Comparative catalyst**

(Cu-Fe-K on Al_2O_3 support)

200 g of Al_2O_3 (Pural SCF rings) were impregnated with 92 ml of a solution of 32.16g of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 58g of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 30g of KCl and 114ml of water (water absorption = 0.46 ml/g), dried for 16 hours at 120°C, calcined for 3 hours at 450°C and subsequently impregnated with the remaining 85 ml of solution, dried for 16 hours at 120°C and calcined for 3 hours at 450°C. The comparative catalyst C contained 3.8 % by weight of Cu and 4.5 % by weight of Fe; tamped density: 0.974 g/ml (0.5-1 mm grain size); . BET surface area: 68.6 m^2/g .

An attempt to impregnate the catalyst for a third time resulted in it disintegrating.

Cu-Fe-K on Al_2O_3 support

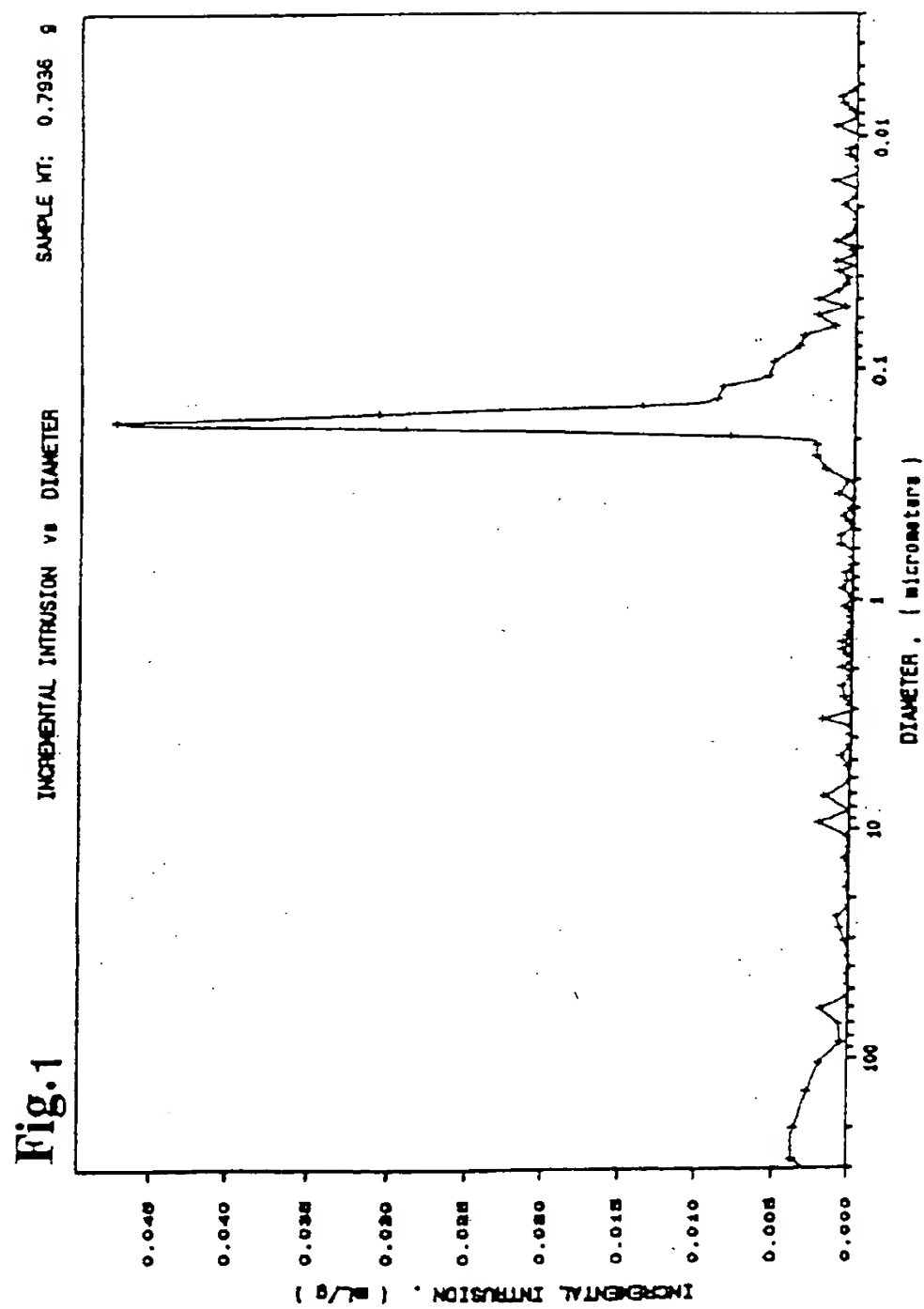
Using a method similar to the general procedure for the non-steady-state preparation of chlorine of Examples 1 to 3, the comparative catalyst Cu-Fe-K on Al_2O_3 was loaded at 365°C and HCl gas flows from 4 to 5 standard l/h containing 25 % of HCl (the support did not withstand higher HCl concentrations) at an HCl breakthrough time of from 10 to 14 minutes. The dechlorination was carried out using 20 standard l/h of air at a regeneration temperature of 365°C at dechlorination times of 60 minutes and an integrated amount of chlorine of 0.9 g, which corresponded to a space-time yield of 34 kg chlorine/t cat.h.

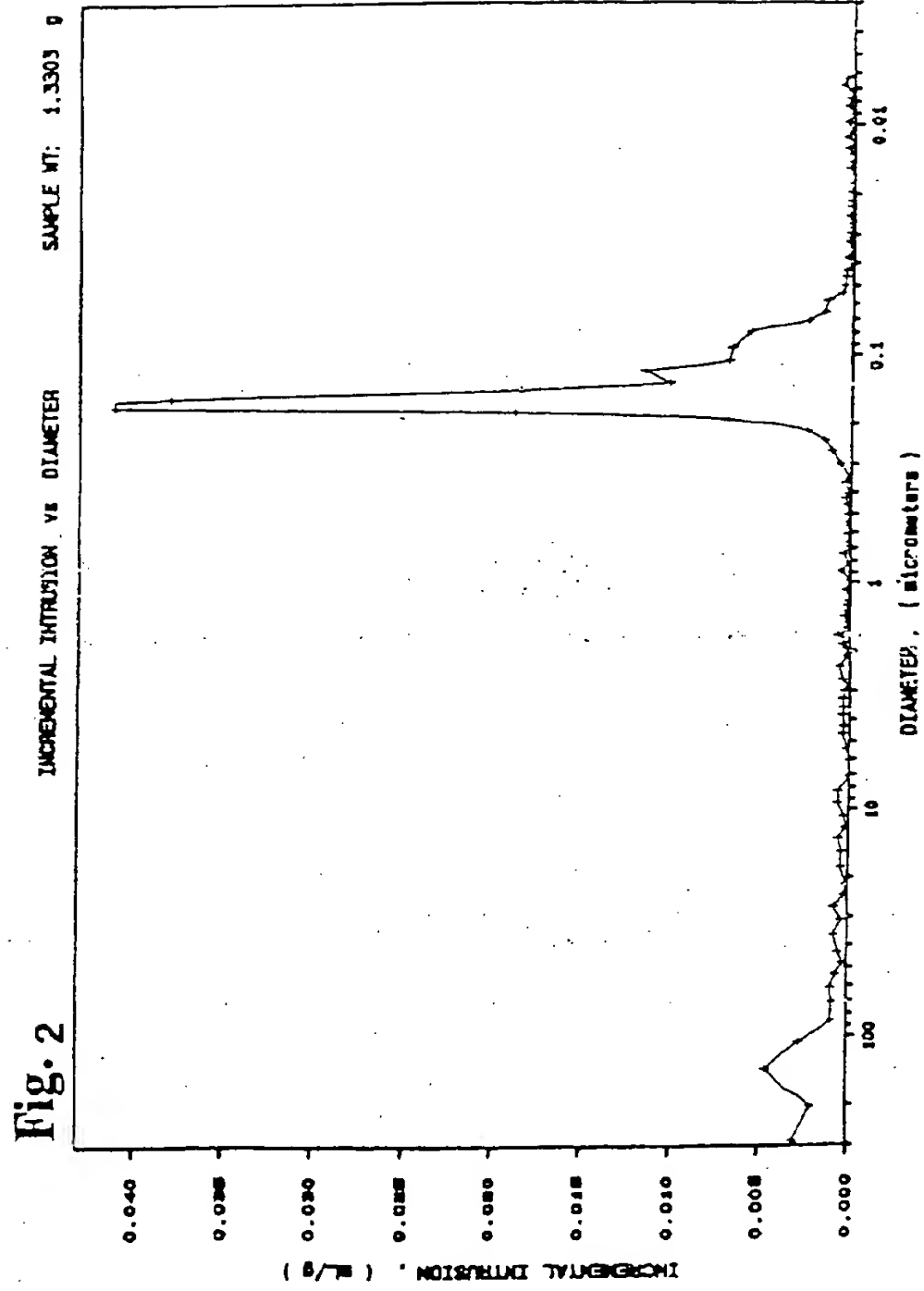
If the dechlorination was carried out using 20 standard l/b of air at a regeneration temperature of 380°C, dechlorination times of 35 minutes and an integrated amount of chlorine of 0.7 g were found, corresponding to a space-time yield of 38 kg chlorine/t cat·h.

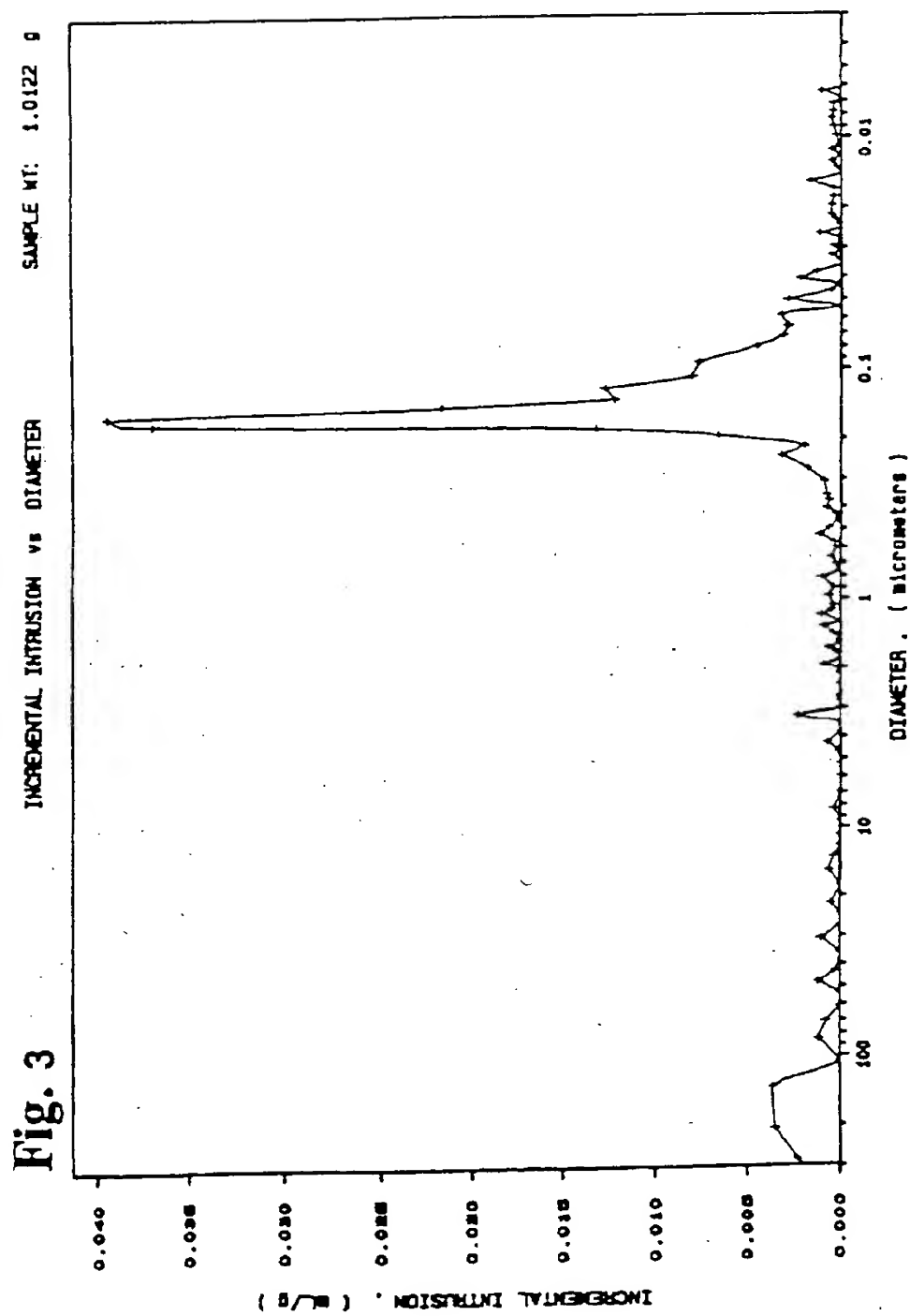
At a reactor temperature of 400°C during loading and dechlorination, a maximum chlorine concentration of 8 % by volume of Cl_2 and a mean chlorine concentration of 4 % by volume of Cl_2 at dechlorination times (to < 2 % by volume of chlorine) of 25 minutes were obtained. The integrated amount of chlorine liberated was 1 g. The maximum measured space-time yield was 40 kg chlorine/t cat·h.

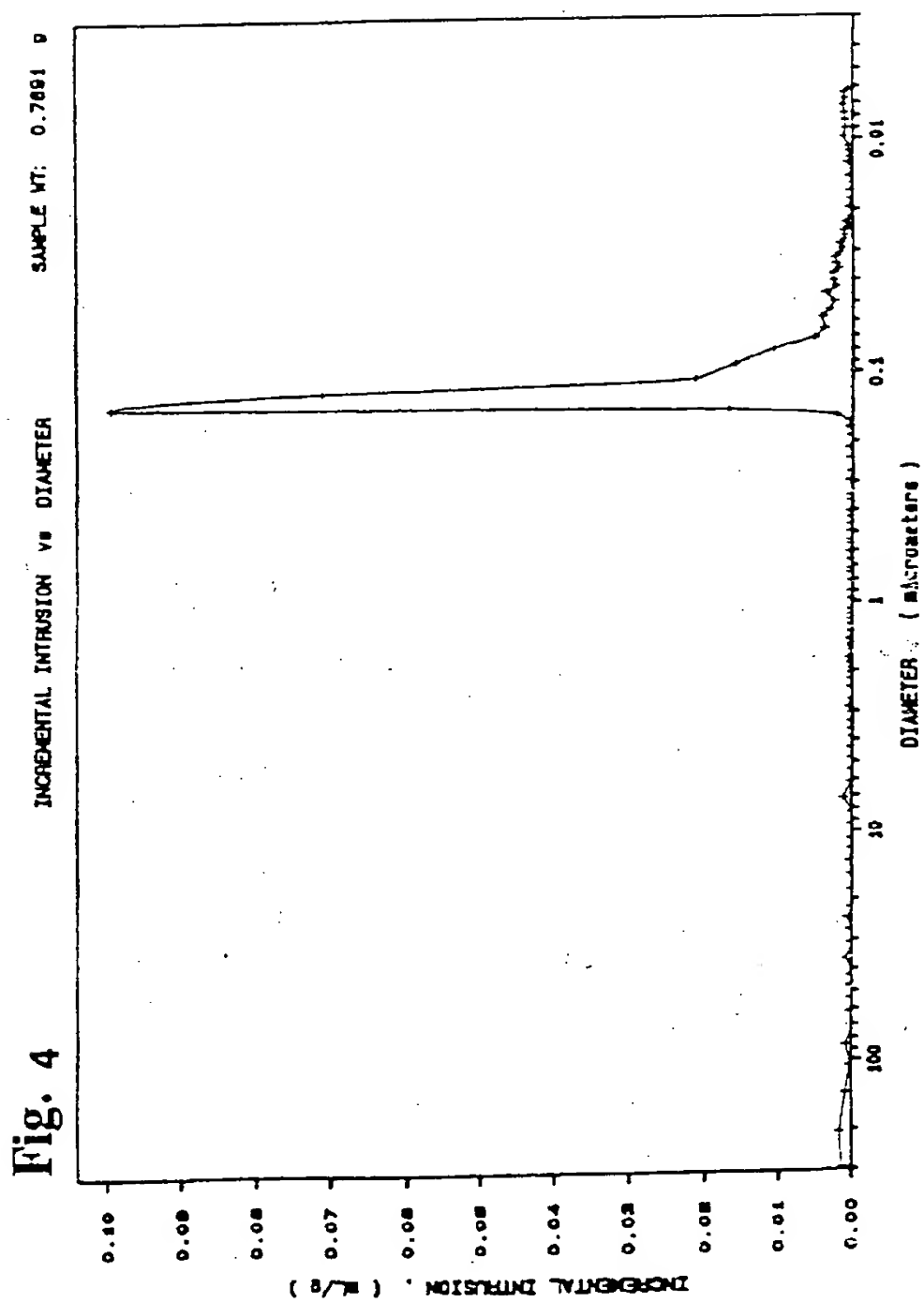
4. Brief Explanation of the Drawings

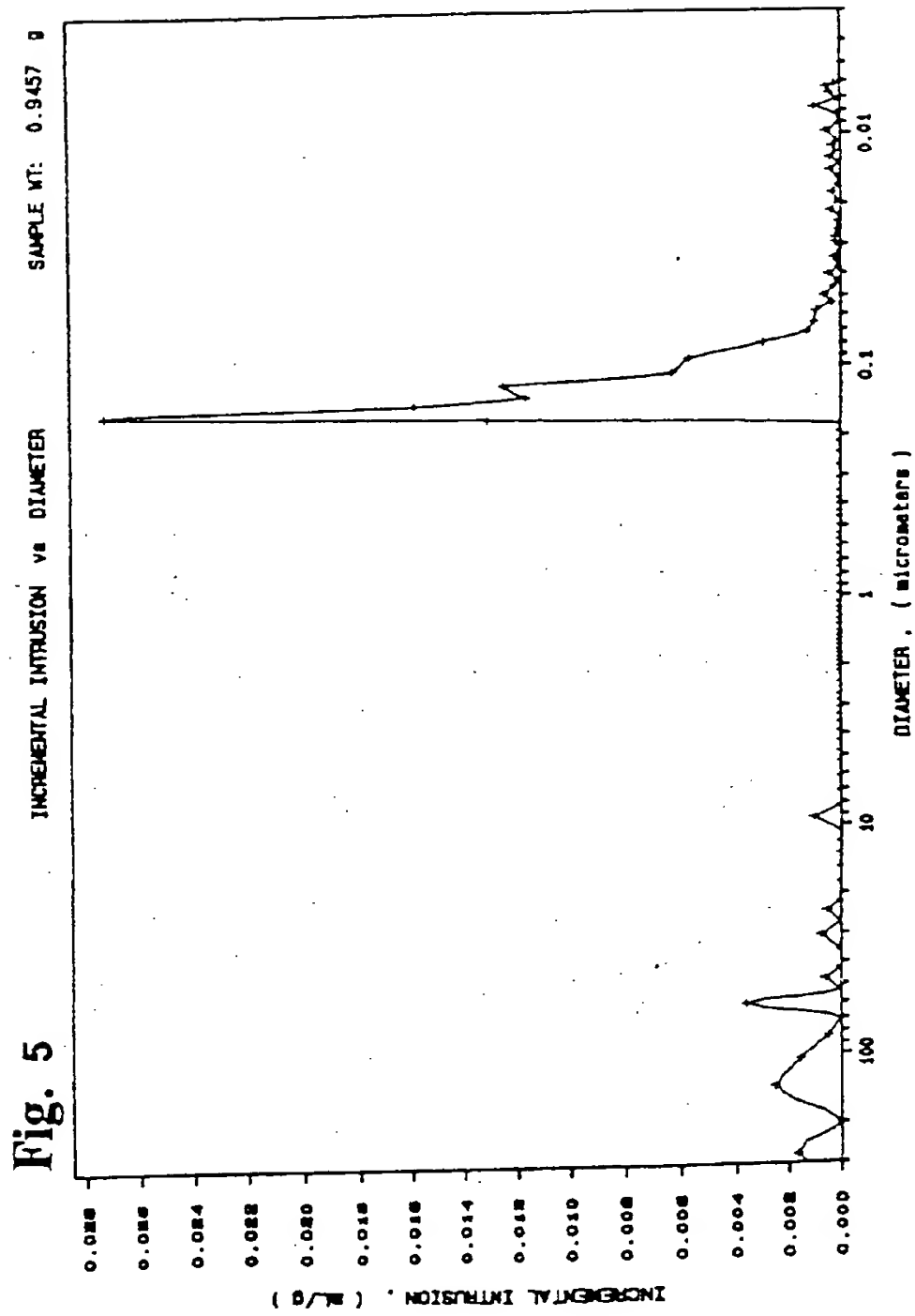
Figures 1 to 9 are diagrams showing the pore volume distributions of several Examples in accordance with Table II. The pore volumes are determined by the amount of liquid mercury intruded into the sample under certain standard conditions. The measurement is made in accordance with DIN (German Industrial Standard) 66133 using an Autopore II 9220 V3.03 device (see Table IIb). The pore volume is measured with increasing pressure, wherein the mercury intrudes into pores of higher sizes under lower pressure and into those of decreasing sizes under increasing pressure. The pore diameter in micrometers is converted according to a standard formula from the pressure amount. The ordinate axis of the diagram shows the amount of mercury in ml intruded per g of sample at each pore diameter increment (Incremental intrusion).

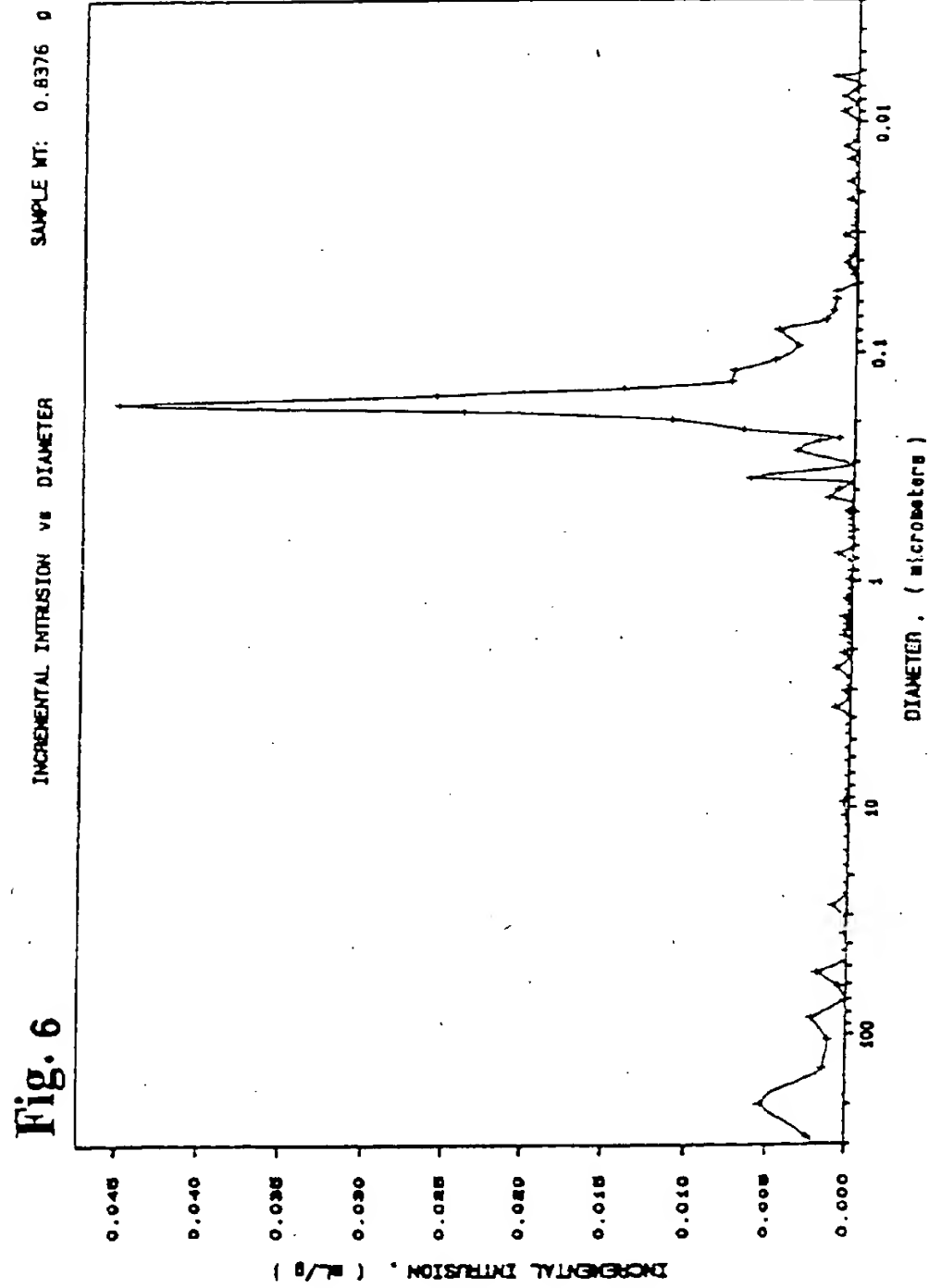


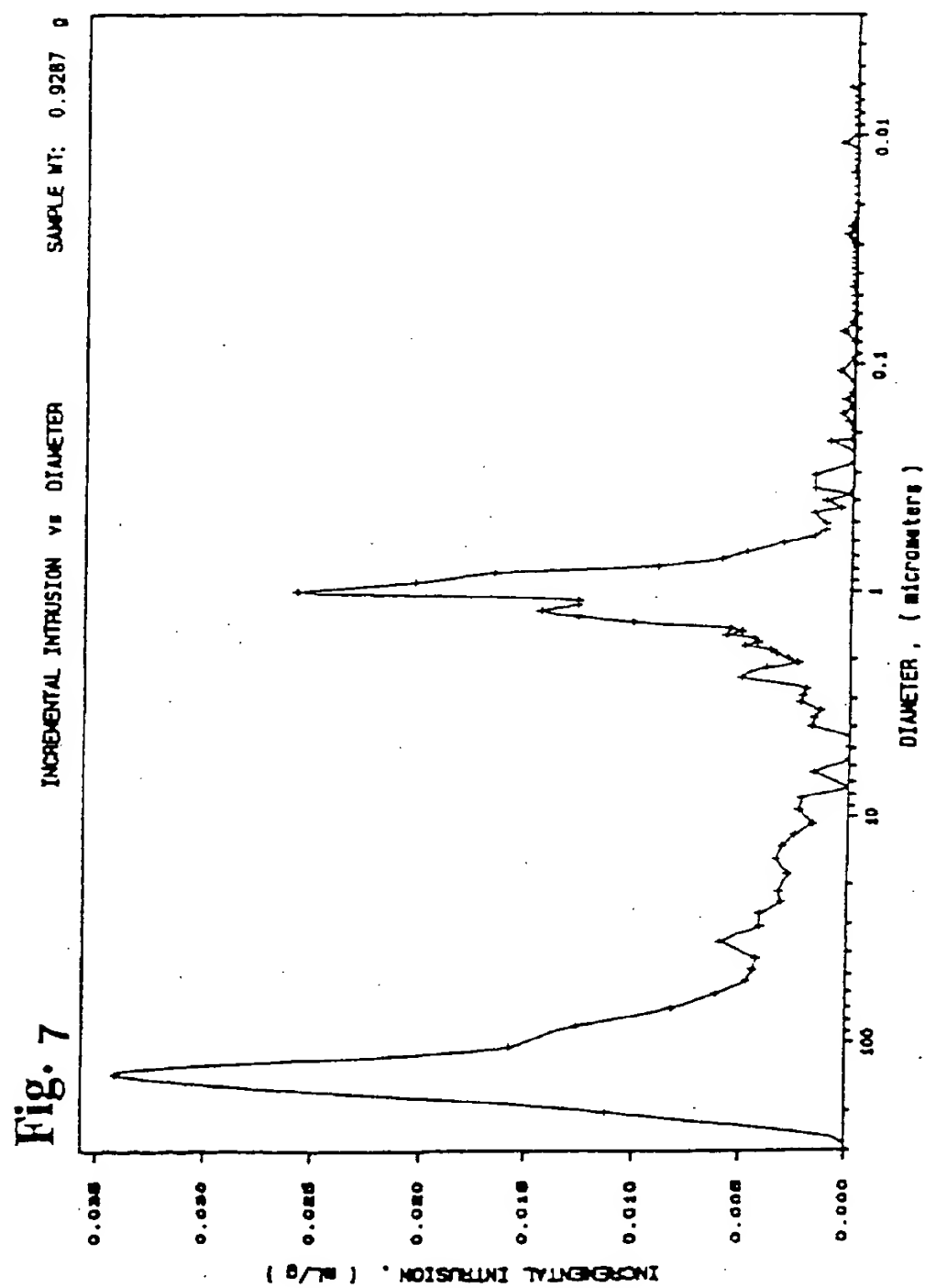








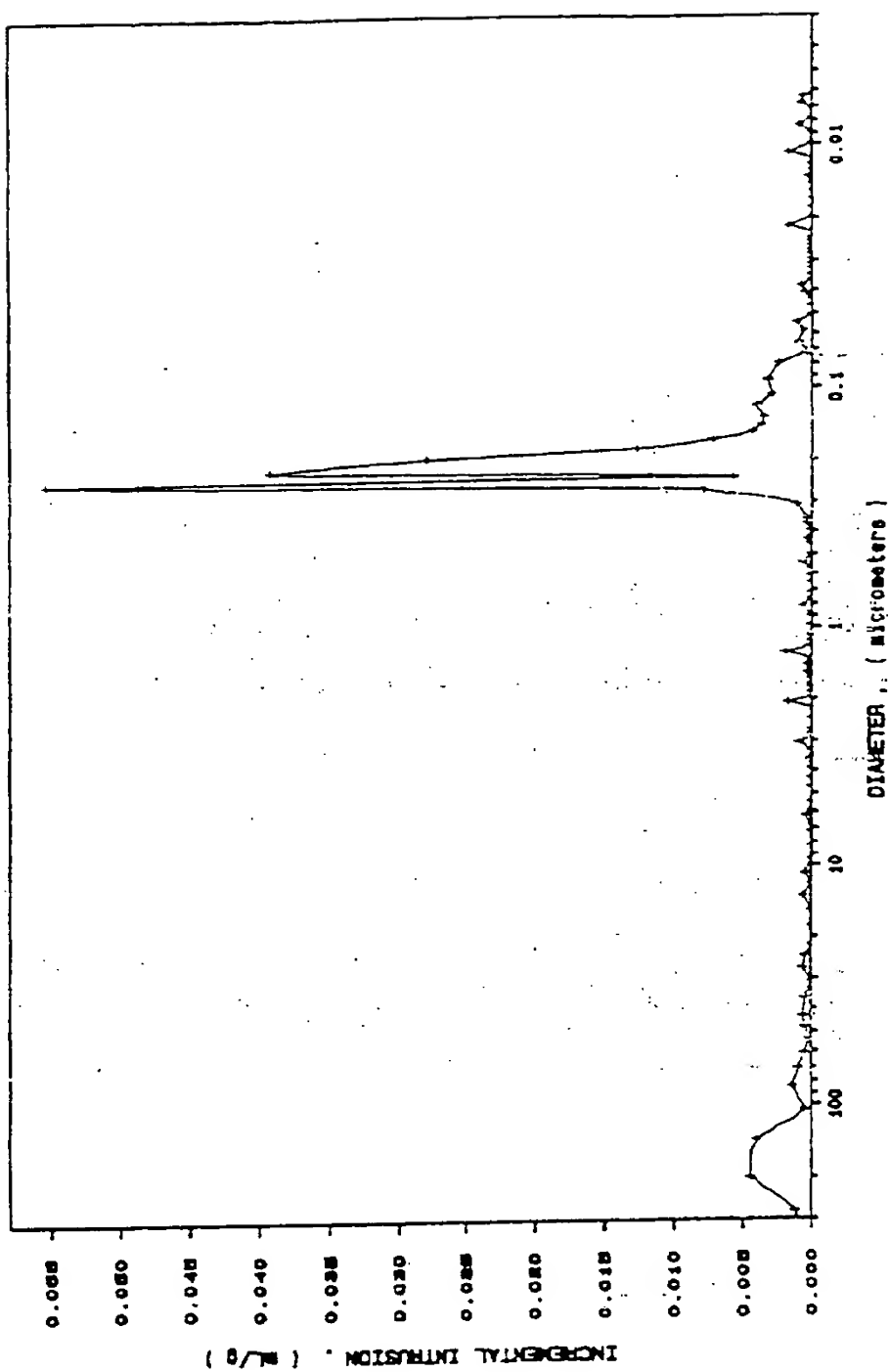


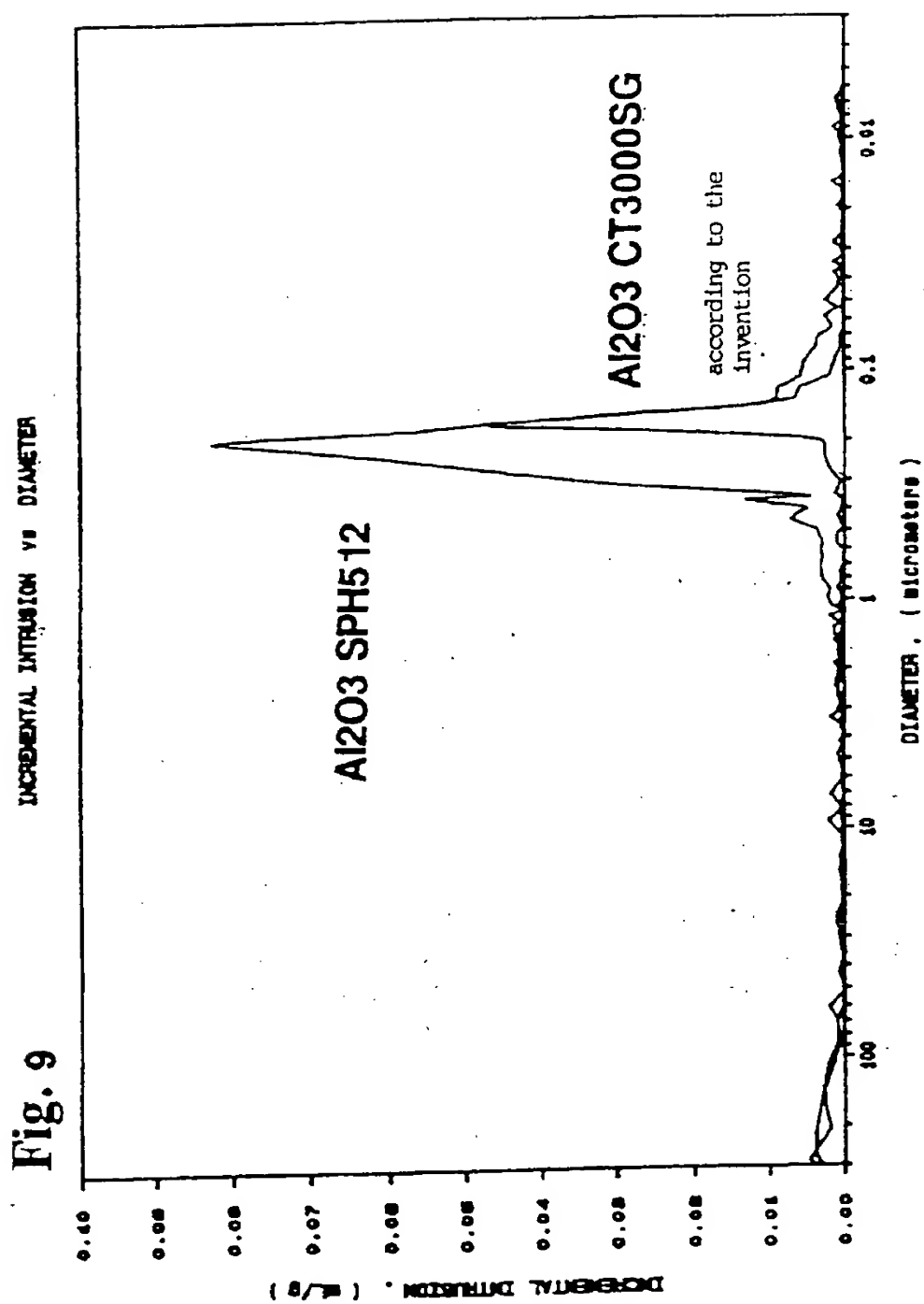


SAMPLE WT: 0.8306 g

INCREMENTAL INTRUSION VS DIAMETER

Fig. 8





Abstract

Monomodal or polymodal catalyst supports or catalysts having a BET specific surface area of from 0.01 to 250 m^2/g and a monomodal or polymodal pore size distribution having a mean pore diameter of from 50 to 300,000 nm measured by the mercury pressure porosimetry method, wherein

- a) from 10 to 95 % of the pore volume is at from 0.2 to 100 times the mean pore diameter and/or
- b) from 10 to 80 % of the pore volume is at from 0.8 to 100 times the mean pore diameter and/or
- c) from 50 to 95 % of the pore volume is at from 0.2 to 1 times the mean pore diameter and/or
- d) from 50 to 80 % of the pore volume is at from 0.8 to 1 times the mean pore diameter and
- e) the width at half height of the pore size distribution is less than 0.6 times the mean pore diameter.